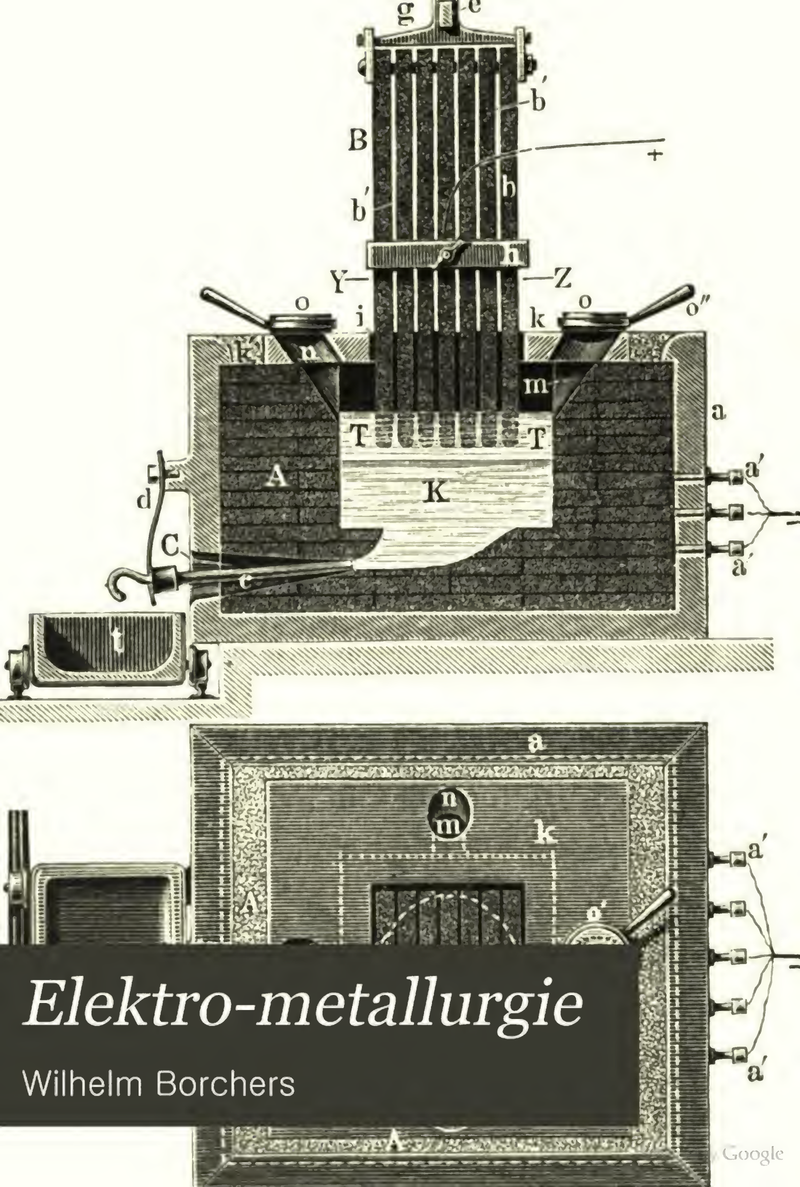


# Elektro-metallurgie

Wilhelm Borchers

BORCHERS

# ELEKTRO-METALLURGIE

# ELEKTRO-METALLURGIE

## DIE GEWINNUNG DER METALLE

UNTER VERMITTLUNG

DES ELEKTRISCHEN STROMES

VON

DR. W. BORCHERS



MIT 90 TEXT-ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
HARALD BRUHN
1891

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Holzschnitte von Albert Probst in Braunschweig.

# Vorwort.

Während der letzten acht Jahre meiner Praxis bin ich bestrebt gewesen, nicht nur eine möglichst vollständige Sammlung der in die Oeffentlichkeit gedrungenen Vorschläge und Arbeitsmethoden zur elektrolytischen Gewinnung der Metalle anzulegen, sondern auch fast jedes, nur einigen Erfolg versprechende elektrometallurgische Verfahren in so grossem Maassstabe praktisch auszuführen, dass aus den Versuchen zuverlässige Schlüsse auf den Werth des in Frage stehenden Verfahrens gezogen werden konnten. Durch Mittheilung meiner Erfahrungen mit bekannten und eigenen, noch nicht veröffentlichten, theils in Vorschlag gebrachten, theils ausgearbeiteten Metallgewinnungsmethoden hoffe ich, demjenigen, welcher das interessante Gebiet der Elektrometallurgie zum Felde seiner Thätigkeit erwählt hat oder zu erwählen beabsichtigt, viel Mühe zu ersparen und die Ausführung seiner Arbeiten zu erleichtern.

Es wird wohl kaum als Mangel empfunden werden, dass ich von einem sogenannten theoretischen Theile in dem vorliegenden Buche abgesehen habe. Wir besitzen eine so grosse Anzahl vorzüglichster Lehr- und Handbücher der Physik, Elektricität und Elektrotechnik, dass ich im Interesse des Leserkreises darauf verzichten zu müssen glaubte, Abdrücke oder Auszüge aus jenen Büchern zu bringen, geschweige den Versuch zu machen, eine bessere Darlegung der Lehren der Elektricität und der Erfahrungssätze der Elektrotechnik zu unternehmen. Eine allgemeine Behandlung der Elektrometallurgie, wie sie besser keines der bis jetzt erschienenen Specialwerke dieses Faches bringt, findet sich in Schnabel's Lehrbuche der allgemeinen Hüttenkunde; Uppenborn's Elektrotechniker-Kalender und Grawinkel-Strecker's elektrotechnisches Hülfsbuch geben reichhaltige Sammlungen nützlicher Formeln und Tabellen für die Ausführung elektrotechnischer Arbeiten jeder Art.

Von den bekannten Metallen sind nur diejenigen in Betracht gezogen, zu deren Gewinnung der elektrische Strom vom praktischen Gesichtspunkte aus nicht von vornherein ausgeschlossen ist. So wird man z. B. Eisen gar nicht berücksichtigt finden, trotzdem zahlreiche patentirte Vorschläge für dessen Gewinnung und Umwandlung in Stahl existiren. Bei dem heutigen Stande dieser Industrie wird es wohl kaum einen wirk-

lichen Eisenhüttenmann geben, welcher noch an die Verwendung des elektrischen Stromes bei der Verhüttung der Erze und Raffination des Rohmetalles ernstlich dächte.

Sehr seltene und technisch weniger hervorragende Metalle sind ebenfalls unerwähnt geblieben. Entweder hat ihre elektrolytische Darstellung noch geringeres praktisches Interesse als ihre Darstellung überhaupt, oder die Eigenschaften ihrer Salze und Verbindungen lassen darauf schliessen, dass die elektrometallurgische Zersetzung der letzteren nach einer der bekannten Methoden ohne Zweifel möglich sein muss.

Trotzdem ich im übrigen bemüht war, ein möglichst vollständiges Bild des bisher auf dem Gebiete der Elektrometallurgie Geleisteten zu geben und die Beschreibung manches unbrauchbaren Verfahrens als abschreckendes Beispiel eingefügt habe, so musste doch sehr viel Unnützes fortgelassen werden, wollte ich nicht in den Fehler verfallen, das wenige Gute, welches nach der Sichtung verblieb, ganz unter dem Abfalle zu verstecken. Mein Bestreben, die wirklich brauchbaren Gedanken, welche von einigen modernen Erfindern in den verschiedensten Verkleidungen wieder- und wiedererfunden werden, auf ihre ursprüngliche Quelle zurückzuführen, musste die bedauerliche Thatsache zu Tage fördern, dass die Elektrometallurgie von heute an Originellem sehr arm ist. Die Arbeiten aus dem Zeitalter der galvanischen Batterien, in welchem man zu sparsamster Benutzung der werthvollen elektromotorischen Kraft gezwungen war, sind fast durchweg noch jetzt mustergültig und geben uns eine vorzügliche Grundlage für die Entwickelung eines nun mit geradezu vollkommenen Hülfsmitteln ausgestatteten Industriezweiges.

Zum Schlusse kann ich es mir nicht versagen, meinem Verleger wohlverdienten Dank auszusprechen für das auch meinem Buche gewidmete allseitige Interesse, in welchem er namentlich für die Vorzüglichkeit der sämmtlich nach meinen direkten Angaben neu hergestellten Abbildungen sowohl als auch der Druckausführung gesorgt hat. In dieser Beziehung wenigstens allgemeiner Anerkennung gewiss, übergebe ich diese Arbeit der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, dass sie sich den Interessen der Etektrometallurgie förderlich erweisen möge, und schliesse daran die Bitte an meine verehrten Fachgenossen, mich auf Fehler und Mängel, für deren Berichtigung ich nach besten Kräften bemüht sein werde, geneigtest aufmerksam machen zu wollen.

Bergakademie Klausthal, den 15. Juli 1891.

**Der Verfasser.**

# Inhaltsverzeichniss.

# Einleitung.

Von den Stromwirkungen kommt für die Elektrometallurgie in erster Linie die chemische in Betracht. Dieselbe äussert sich bekanntlich in der Lösung von chemischen Verwandtschaften zwischen Elementen oder Atomgruppen beim Durchgange des Stromes durch in flüssigem Zustande befindliche, also gelöste oder geschmolzene und dabei leitungsfähige chemische Verbindungen, die sogenannten Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyten.

Seitdem Nicholson und Carlisle im Jahre 1800 die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom (Elektrolyse) beobachtet hatten, ist festgestellt worden, dass an den mit einer Flüssigkeit in Berührung befindlichen Stromzu- und Stromableitungsstellen eines elektrischen Schliessungskreises stets dieselben oder in ihren chemischen Eigenschaften ähnliche Atome und Atomgruppen (Ionen) an denselben Elektroden zur Abscheidung kommen; und zwar werden an der Anode die elektronegativeren (Anionen), an der Kathode die elektropositiveren Elemente oder Atomgruppen (Kathionen) einer chemischen Verbindung abgeschieden. Erstere wirken bekanntlich oxydirend, letztere reducirend. Eine ebenso bekannte Thatsache ist es, dass wenn ein derartiger Körper im Momente seiner Entstehung zur Thätigkeit gelangen kann, seine Affinitätswirkung ihr Maximum erreicht. Mit diesem Falle haben wir hier zu rechnen. Wir sind in der That im Stande, Oxydations- und Reductionsprocesse durch den elektrischen Strom auszuführen, an welchen bisher alle Künste gescheitert waren.

Wenn einer oder beide der Ionen einer chemischen Verbindung nichtleitende Körper und im Stande sind, sich auf der Oberfläche einer oder beider Elektroden abzulagern, so wird der Strom sehr bald unterbrochen werden. Derselbe Fall wird eintreten, wenn das abgeschiedene Ion oder ein aus diesem und der Substanz der Elektrode entstandener

chemischer Körper in Folge seiner Affinität zum Elektrolyten in der Zersetzungszelle eine höhere elektromotorische Kraft in einer dem Strome entgegengesetzten Richtung hervorzurufen im Stande ist, als die Stromquelle überwinden kann.

Hieraus ergiebt sich eine für die Elektrometallurgie hochwichtige Regel: Es ist nicht nur zulässig, es ist vielmehr von grösstem Werthe, wenn reichliche Oxydationsarbeit für die Anode und ebenso reichliche Reductionsarbeit für die Kathode vorhanden ist.

Bei der Ausführung metallurgischer Processe auf elektrolytischem Wege fehlt es an Reductionsarbeiten nicht; es handelt sich hier stets um die Zersetzung von Metalloxyden, welche schon in dem Elektrolyten vorhanden waren, oder diesem während der Dauer der Elektrolyse auf irgend eine Weise zugeführt werden. Das abgeschiedene Kathion ist ein Metall; Polarisation in Folge von Ablagerung nichtleitender Körper auf der Kathode ist also ausgeschlossen. Dieses Metall kann nun aber eine so grosse Affinität zu dem ausgeschiedenen Anion oder zu dem Elektrolyten haben, dass eine starke elektromotorische Gegenkraft in der Zelle entsteht, welchen Uebelstand zu verhüten man folgende Mittel zur Verfügung hat: Einmal kann man die Anode aus einer oxydirbaren Substanz herstellen, deren Oxydationsproducte in dem Elektrolyten löslich sind und dessen Leitungsfähigkeit nicht beeinträchtigen; ferner kann der elektronegative Bestandtheil des Elektrolyten eine oxydirbare Substanz sein oder der Elektrolyt kann eine solche beigemischt erhalten, so dass das Anion nicht Zeit findet, sich dem Kathion zu nähern und auf dieses einzuwirken. Schliesslich bleibt noch der Ausweg übrig, das störende Ion möglichst schnell zu entfernen oder unschädlich zu machen (beispielsweise durch Neutralisation).

Die niedrigste Stromspannung ist erwiesenermaassen immer dann erforderlich, wenn für beide Pole vollauf Arbeit vorhanden ist, selbstverständlich in dem oben angedeuteten Sinne.

Zwischen der Stromstärke und der durch den Strom geleisteten Arbeit, besteht, wie Faraday schon 1833 erkannte, ein inniger Zusammenhang. Er fand, dass Ströme gleicher Stärke in gleichen Zeiträumen stets bestimmte Gewichtsmengen der verschiedenen Ionen zur Abscheidung bringen. Die in der Zeiteinheit (Sekunde) durch die Einheit der Stromstärke (Ampère) getrennte Menge eines jeden Elementes hat man dessen elektrochemisches Aequivalent genannt und sind diese Aequivalente für die häufiger in Frage kommenden Metalle in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

| Elemente. | Aequivalente, chemische | Aequivalente, elektro-chemische in mg | Elemente. | Aequivalente, chemische | Aequivalente, elektro-chemische in mg |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium | 13,7 | 0,0938 | Lithium | 7 | 0,0727 |
| Antimon | 122 | 0,4213 | Magnesium | 12 | 0,1245 |
| Arsen | 75 | 0,2596 | Mangan | 27,6 | 0,2866 |
| Barium | 68,5 | 0,7114 | Natrium | 23 | 0,2388 |
| Blei | 103,5 | 1,0718 | Nickel | 29,5 | 0,3064 |
| Cadmium | 56 | 0,5817 | Platin | 98,7 | 0,5125 |
| Calcium | 20 | 0,2077 | Quecksilber | 100 | 1,0386 |
| Chlor | 35,5 | 0,3674 | Sauerstoff | 8 | 0,0831 |
| Chrom | 26,3 | 0,2731 | Schwefel | 16 | 0,1663 |
| Eisen | 28 | 0,2908 | Silber | 108 | 1,1183 |
| Fluor | 19 | 0,1973 | Strontium | 43,8 | 0,4549 |
| Gold | 197 | 0,6792 | Wasserstoff | 1 | 0,010386 |
| Jod | 127 | 1,3142 | Wismuth | 210 | 0,7270 |
| Kalium | 39 | 0,4054 | Zink | 32,6 | 0,3369 |
| Kobalt | 29,5 | 0,3064 | Zinn | 59 | 0,6094 |
| Kupfer | 31,7 | 0,3280 | | | |

Bei der Vergleichung dieser Tabelle mit denjenigen anderer elektrotechnischer Werke werden einige Abweichungen auffallen.

Die elektrochemischen Aequivalente für Antimon und Arsen werden meist dreimal so hoch angegeben, als ich dieselben auf Grund meiner Untersuchungen über die elektrolytische Fällung des Antimons annehmen zu müssen glaube. Ein Strom, welcher im Stande ist, in einer bestimmten Zeit 8 Gewichtstheile Sauerstoff abzuscheiden, kann nicht 122, sondern höchstens 40,66.. Gewichtstheile Antimon niederschlagen.

Aehnliche Abweichungen von den chemischen Aequivalentzahlen sind bei den Elementen Gold, Platin und Wismuth zu constatiren. Die Gründe hierfür bedürfen keiner weiteren Erörterung.

Für einige Elemente, wie dies an andern Orten geschehen ist, zwei elektrochemische Aequivalentzahlen aufzuführen, ist hier unterblieben. Dass sich aus Oxydulverbindungen durch einen Strom von bestimmter Stärke mehr Metall niederschlagen lässt, als aus den höheren Oxydationsstufen der theoretisch möglichen Metallsalze, ist natürlich genug. Bei der Aufstellung obiger Tabelle sind als Elektrolyte nur solche Verbindungen der niederzuschlagenden Metalle berücksichtigt, welche sich ohne grosse Schwierigkeit gewinnen lassen.

„Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen“, so leitet Bunsen (Poggendorff's Annalen Bd. XCI, 1854, S. 619) die Ver-

öffentlichung einer seiner berühmten elektrometallurgischen Arbeiten ein, „übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. das Verhältniss der Stromstärke zur Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden".

In der Elektrometallurgie kommt bei der Wahl einer geeigneten Stromdichte zunächst nur die Kathode in Betracht. Hier findet die Metallabscheidung statt, und der Erfolg des ganzen Verfahrens hängt in vielen Fällen an der Erfüllung der Forderung, dieses Metall in zusammenhängenden und genügend dichten Platten zu erhalten, ohne dass weitere Schmelzprocesse oder andere Zwischenarbeiten erforderlich werden. Wenn es irgend einzurichten ist, nimmt man die Anodenfläche grösser, als die Kathodenfläche. Denn bei gleichbleibender Kathodenfläche verringert sich bis zu einer gewissen Grenze die Stromspannung im Bade mit Zunahme der Anodenoberfläche. Die Stromdichte an der Anode sollte also geringer sein, als die an der Kathode. Bei der Elektrolyse geschmolzener Körper ist diese Bedingung zwar nicht immer innezuhalten, besonders dann nicht, wenn es zulässig ist, das Schmelzgefäss gleichzeitig als Kathode zu benutzen. Die Anionen sind jedoch in diesen Fällen fast ausschliesslich Gase, wie Chlor, Sauerstoff oder Kohlenoxyd, welche schnell an der (Kohlen-)Anode aufsteigen und entweichen. Eine allgemeine Regel für die Wahl einer geeigneten Stromdichte lässt sich nicht aufstellen. Wohl aber lässt sich dieselbe nach der Berechnung der zur Ausführung eines elektrolytischen Processes erforderlichen elektromotorischen Kraft, leicht dadurch ermitteln, dass man das Metall bei einer Stromspannung niederschlägt, welche von der berechneten nicht wesentlich abweicht. Die bei dieser Spannung herrschende Stromdichte an der Kathode wird, wenn auch die Eigenschaften des abgeschiedenen Metalles die gewünschten sind, jedenfalls die richtige sein.

Für die Berechnung der elektromotorischen Kraft eines auszuführenden elektrolytischen Processes geben die im Vorworte erwähnten elektrotechnischen Hilfsbücher einfache Formeln, von welchen einige hier Platz finden mögen:

Einmal erhält man die gewünschte elektromotorische Kraft, wenn man die in Gramm-Calorien ausgedrückte Wärmetönung mit dem Coëfficienten 0,000043 multiplicirt oder die Wärmetönung durch die Zahl 23 300 dividirt. Zu demselben Resultate kommt man, wenn man das elektrochemische Aequivalent mit der Trennungs- oder Verbindungswärme in Gramm-Calorien und der Zahl 4,1642 multiplicirt.

Den Einfluss der Concentration elektrolytischer Bäder betreffend, wird im allgemeinen die Regel Geltung haben, dass mit zunehmender Concentration leitungsfähiger Salze in einer Lösung der Widerstand der letzteren sich verringert. Es sind nur vereinzelte Fälle, in denen der Erfolg des ganzen Verfahrens von der Menge des in einem Bade vorhandenen und zu zersetzenden Salzes abhängt. Als Beispiel kann die bereits oben erwähnte Arbeit Bunsen's noch einmal herangezogen werden. Er schreibt hier: „Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengtheile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Polfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduction des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird".

Die Wärmewirkung des Stromes hat für die Elektrometallurgie nicht minder grosse Bedeutung erlangt als die chemische. Man benutzt jene allein oder auch in Gemeinschaft mit der elektrolysirenden Kraft des Stromes zur Reduction von Metalloxyden, welche bisher allen andern Reductionsversuchen den hartnäckigsten Widerstand entgegengesetzt hatten. Die Leitungsfähigkeit und praktische Unschmelzbarkeit des Kohlenstoffs in fast allen seinen Modificationen, setzen uns in den Stand, dieses wichtige Reductionsmittel, gemischt mit den zu reducirenden Metalloxyden, in einen Stromkreis einzuschalten und durch kräftige Ströme ohne äussere Wärmezufuhr auf derartige Temperaturen zu bringen, dass es überhaupt kein Oxyd mehr giebt, von welchem behauptet werden kann, es sei durch Kohlenstoff nicht reducirbar.

Wie Kohlenstoff, so lassen sich selbstverständlich auch die Leiter zweiter Klasse in gleicher Weise erhitzen. Es ist z. B. gelungen, Thonerde durch Ströme von grosser Dichtigkeit zu verflüssigen und dadurch elektrolysirbar zu machen.

Dass der elektrische Lichtbogen zur Ausführung elektrometallurgischer Operationen ebenfalls in Betracht gezogen ist, bedarf wohl keiner besonderen Bestätigung.

Wie gross die Wärmemenge ist, welche durch den elektrischen Strom in einem Widerstande entwickelt werden kann, lässt sich aus dem Joule'schen Gesetze ableiten. Hiernach entspricht ein Strom von 1 Volt-Ampère einer Wärmemenge von 0,238 Gramm-Calorien per Sekunde.

0,238 Gramm-Calorien, in Arbeit umgerechnet, ergeben eine Leistung von 0,102 Kilogramm-Meter per Sekunde.

Die Arbeitsleistung einer Pferdekraft ist bekanntlich zu 75 Kilogramm-Meter angenommen, würde also per Sekunde einen Stromaufwand von 736 Volt-Ampère erfordern.

Die Verwendung dieser Zahl ist jedoch durchaus unzulässig, wenn es sich, wie dies in der Elektrometallurgie fast ausschliesslich der Fall sein wird, um die Berechnung des Kraftverbrauchs für die im äusseren Stromkreise zur Wirkung kommende Strommenge handelt.

Je nach der Grösse der Dynamomaschine werden 82 bis 96 % der zugeführten Kraft in Strom umgesetzt, und gehen schliesslich nach verschiedenen Verlusten innerhalb der Maschine nur 70 bis 92 % dieser Kraft als nutzbarer Strom in den äusseren Stromkreis. Von mittelgrossen Maschinen (6 bis 10 HP) darf man einen Wirkungsgrad von etwa 80 % der aufgewandten Dampf- oder Wasserkraft erwarten, und empfiehlt es sich für höchstens 600 Volt-Ampère eine Pferdekraft in Rechnung zu bringen.

Auf Grund dieser Zahl ist die nachstehende Tabelle berechnet. Dieselbe enthält die durch eine in Strom umgesetzte Pferdekraft in einer Stunde abscheidbaren Gewichtsmengen der wichtigeren Elemente zum Vergleich zusammengestellt, wobei eine Stromspannung von 1 Volt angenommen ist. Bei abweichender elektromotorischer Kraft für einen elektrolytischen Process ist die in der Tabelle angegebene Zahl durch die in Volt ausgedrückte wirklich erforderliche Badspannung zu dividiren.

| Elemente. | Pro Pferdekraft abscheidbare Gewichtsmengen (in 1 Volt) | Elemente. | Pro Pferdekraft abscheidbare Gewichtsmengen (in 1 Volt). |
|---|---|---|---|
| Aluminium . . . . | kg 0,2016 | Lithium . . . . . | kg 0,1570 |
| Antimon . . . . | „ 0,9100 | Magnesium . . . . | „ 0,2689 |
| Arsen . . . . . | „ 0,5608 | Mangan . . . . . | „ 0,6190 |
| Barium . . . . . | „ 1,5366 | Natrium . . . . . | „ 0,5158 |
| Blei . . . . . . | „ 2,3150 | Nickel . . . . . | „ 0,6618 |
| Cadnium . . . . | „ 1,2563 | Platin . . . . . | „ 1,1070 |
| Calcium . . . . . | „ 0,4486 | Quecksilber . . . | „ 2,2433 |
| Chlor . . . . . . | „ 0,7935 | Sauerstoff . . . . | „ 0,1794 |
| Chrom . . . . . | „ 0,5898 | Schwefel . . . . | „ 0,3589 |
| Eisen . . . . . . | „ 0,6281 | Silber . . . . . . | „ 2,4155 |
| Fluor . . . . . . | „ 0,4261 | Strontium . . . . | „ 0,9825 |
| Gold . . . . . . | „ 1,4670 | Wasserstoff . . | „ 0,02243 |
| Jod . . . . . . | „ 2,8385 | Wismuth . . . . | „ 1,5703 |
| Kalium . . . . . | „ 0,8756 | Zink . . . . . . | „ 0,7277 |
| Kobalt . . . . . | „ 0,6618 | Zinn . . . . . . | „ 1,3163 |
| Kupfer . . . . . | „ 0,7084 | | |

# A. Leichtmetalle.

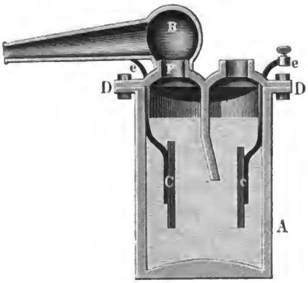
## I. Alkalimetalle.

Die elektrolytische Zersetzung der Hydrooxyde des Kaliums und des Natriums führte bekanntlich zur Entdeckung dieser Metalle. Davy (Philos. Transact. 1808, 1810) beschreibt die zur Ausführung seiner diesbezüglichen Versuche benutzte Vorrichtung, wie folgt: „Durch einen, aus einem Gasometer einer Spiritusflamme zugeführten, und mit dieser gegen einen Platinlöffel gerichteten Sauerstoff-Gasstrom, wurde etwas Aetzkali in jenem Löffel mehrere Minuten lang auf starker Rothgluth und in gutem Flusse erhalten. Der Löffel stand mit der positiven Seite einer Batterie von 100 sechszölligen Platten in Verbindung, während die Verbindung von der negativen Seite durch einen in das geschmolzene Aetzkali hineinreichenden Platindraht gemacht war“.

Die Gründe, weshalb sich dieses Verfahren nicht in grösserem Maasstabe zur Gewinnung der Alkalimetalle ausführen lässt, werden bei Gelegenheit der Beschreibung späterer Darstellungsmethoden klar werden.

Auch die Modification dieses Verfahrens, in einer mit dem negativen Pole einer Batterie verbundenen Platinschale, welche etwas Quecksilber enthält, sehr concentrirte Kalilauge durch den Strom zu zersetzen, um das Kalium als Amalgam zu gewinnen und hieraus durch Destillation von dem Quecksilber zu trennen, ist für die Fabrikpraxis nicht ausführbar, da die Ausbeute an Metall zu dem Aufwande an elektrischer Energie in einem zu ungünstigen Verhältnisse steht. Beide Vorschriften enthalten jedoch ein für die angewandte Elektrochemie sehr wichtiges Element, nämlich die Benutzung eines aus leitendem Material bestehenden Gefässes gleichzeitig als Behälter für den Elektrolyten und als Pol der Zersetzungszelle. Es kann dieser Umstand hier nicht genug betont werden, da moderne Erfinder hin und wieder den Versuch machen, diesen Gedanken als ihr eigenes Geistesproduct zu beanspruchen.

Der erste Vorschlag zur fabrikmässigen Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallen rührt von Charles Watt her (Engl. Pat. 1851, Nr. 13755). Die Patentschrift lautet folgendermaassen: „Der zweite Theil meiner Erfindung besteht in einer Methode, die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden durch gemeinsame Wirkung von Elektricität und Wärme zu gewinnen. Zu diesem Zwecke benutzte ich den in Figur 1 abgebildeten Apparat, welcher aus feuerbeständigem Material bestehen muss. Das mit *A* bezeichnete Gefäss sollte wenigstens 20 mm dicke Wandungen haben, und wenn es aus Eisen hergestellt ist, sollte es vor dem Gebrauch mit Thon oder einer anderen Masse bekleidet werden, um es vor der Wirkung des Feuers zu schützen. *B* ist eine bewegliche Haube die zur Ableitung der Metalle dient. *C* sind Elektroden mit ihren Verbindungsstücken. *D* ist der Rand des Gefässes, welcher die Unterstützung desselben in dem Ofen bewirken soll. Die bedeckte Abtheilung des Apparates, in welcher die Abscheidung der Metalle beabsichtigt wird, enthält eine Kohlenelektrode; die unbedeckte Abtheilung ist mit einer Goldelektrode versehen, doch mache ich darauf aufmerksam, dass ich mich nicht an eine bestimmte Form des Apparates binde noch auf eine specielle Masse für die Elektroden beschränke. Das Gefäss muss bis etwa $^4/_5$ seiner Höhe mit geschmolzenem Salz gefüllt sein. Die Scheidewand verhütet die Wiedervereinigung der getrennten Substanzen. Während die Salzmasse in diesem Apparate in einem geeigneten Ofen im Schmelzen erhalten wird, wird ein elektrischer Strom von zehn auf Intensität geschalteten Daniell-Elementen hindurchgeleitet. Die Temperatur wird so hoch gehalten, dass augenblickliche Verflüchtigung des Metalles im Entstehungsmomente gesichert ist. Das Metall wird in einem flüssigen Kohlenwasserstoffe aufgefangen. Die Salze, welche ich gewöhnlich verwende sind die Chloride, Jodide und Bromide der Alkalien und alkalischen Erden“.



1

Die Salze, welche der Erfinder gewöhnlich auf Papier verwandt hat, mögen wohl die eben genannten Halogene der Alkalien und Erdalkalien gewesen sein. In Wirklichkeit hat es wohl weder vor noch

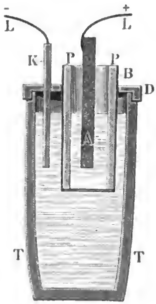
nach dem Bekanntwerden jener Patentbeschreibung einen Menschen gegeben, zu dessen Gewohnheiten es gehörte, Calcium, Barium oder Strontium, deren Schmelzpunkte sich dem des Eisens nähern, in einem eisernen Gefässe abzudestilliren. Angenommen, dass es in der Patentschrift nur versäumt wurde, zu erwähnen, die Elektroden sowohl isolirt von einander, als auch isolirt von dem eisernen Tiegel einzuführen, muss der Erfinder eine merkwürdig widerstandsfähige Modification von Gold in Händen gehabt haben, wenn eine daraus hergestellte Elektrode als positiver Pol einer Zersetzungszelle für geschmolzene Alkalichloride bei andauernder Chlorentwicklung genügend lange Stand halten konnte, um ihm zu gestatten, damit seine gewöhnlichen Zersetzungen der Alkalihalogensalze auszuführen. Das Patent wurde am 25. September 1851 angemeldet und am 24. März 1852 ertheilt.

Bekanntlich gelang es Bunsen im Sommersemester 1851, geschmolzenes Magnesiumchlorid durch den elektrischen Strom in Magnesium und Chlor zu zersetzen; im zweiten Bande des Jahrganges 1852 von Liebig's Annalen (S. 137), wurde die klassische Arbeit veröffentlicht. In der Form zeigen beide Apparate die grösste Uebereinstimmung. Der Unterschied jedoch ist der, dass Bunsen's Apparat, als das Resultat gründlicher Versuche, in jeder Beziehung seinen Zweck erfüllte, während der in Watt's Patente beschriebene Apparat wohl niemals einem Moleküle Alkalichlorid gefährlich geworden ist.

Den ersten Erfolg in der Zersetzung von Alkalichloriden erzielten Bunsen und Matthiessen im Jahre 1854 mit Lithiumchlorid. Bunsen schreibt darüber (Ann. f. Chemie u. Pharm. Bd. XCIV S. 107) Folgendes: „Das reine Lithiumchlorid wird in einem möglichst dickwandigen, kleinen Porzellantiegel mittels der Berzeliuslampe geschmolzen und durch einen Strom von 4 bis 6 Kohlenzinkelementen zersetzt. Dieser Strom geht von einer Spitze aus Gaskohle durch das geschmolzene Chlorür in einen stricknadeldicken Eisendraht. Schon nach wenigen Sekunden sieht man um den, unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchenden Eisendraht einen geschmolzenen, silberweissen Regulus sich bilden, der am Draht adhärirt und schon nach $2^1/_2$ bis 3 Minuten die Grösse einer kleinen Erbse erlangt. Um das Metall zu gewinnen, hebt man mittels eines kleinen Löffels den flüssigen Regulus sammt Poldraht aus der Flüssigkeit hervor. Da man diese Operation alle 3 Minuten wiederholen kann, so lässt sich in kurzer Zeit eine ganze Unze Lithiumchlorid reduciren“. In einer Mittheilung im November 1856 über Lithium sagt Troost (Compt. rend. t. XLIII p. 921), dass er das Metall nach dem Verfahren von

Bunsen und Matthiessen in einem etwas modificirten Apparate, in welchem der Verlust von Chlorid und Metall vermieden wäre, erhalten habe. Dieser Apparat giebt in der Form und Anordnung seiner wesentlichsten Theile ein sehr gutes Bild für einen später wiedererfundenen Apparat zur Herstellung der Metalle der alkalischen Erden, speciell des Magnesiums, welchen im Jahre 1884 Graetzel patentirt erhielt.

Troost (Annales de Chimie et de Physique t. LI p. 112) wendet (Figur 2) einen gusseisernen Tiegel *T* an, von 120 mm Höhe und 52 mm Weite an der Oeffnung. Diese wird durch einen hermetisch schliessenden Deckel *D*, welcher mit zwei Durchbohrungen versehen ist, geschlossen. Die eine, 5 mm weit, gestattet die Einführung des negativen Poles *K*; durch die andre, 31 mm weit, ist ein Blechrohr von 29 mm lichter Weite bis zur halben Höhe des Tiegelinnern ragend, eingelassen. Das Innere des Blechcylinders ist mit einem Porzellanrohr ausgekleidet und dient dieses als Hülle für den positiven Pol *A* und zur getrennten Ableitung des Chlors. Das Lithium sammelt sich an dem negativen Pole, und kann man den Apparat stundenlang sich selbst überlassen, wenn man nur von Zeit zu Zeit in dem Maasse, wie das Chlorid zersetzt wird, durch das Porzellanrohr frisches Chlorid in Stückchen nachsetzt.



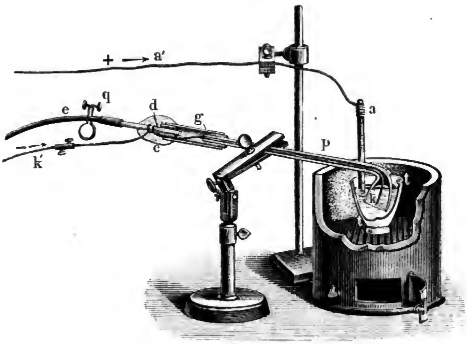
2

Nach meinen eigenen Erfahrungen mit einem derartigen Apparate lassen sich allerdings Lithium- und andere Metallchloride eine kurze Zeit lang mit diesem Apparate zersetzen; aber selbst in der Voraussetzung, dass die negative Elektrode isolirt von dem eisernen Deckel und Tiegel eingeführt wurde, stellt das ausgeschiedene, an der Oberfläche schwimmende Metall bald Verbindung mit dem Tiegel und dem Eisenblechrohr her, so dass alle in die Schmelze tauchenden Eisentheile zur negativen Polfläche werden. Dieses würde für Lithiumabscheidung an und für sich nicht nachtheilig sein; es findet jedoch auch Metallabscheidung an der Innenfläche des Blechrohres statt und bei der Leichtigkeit, mit welcher Lithium Kieselsäure und Thonerde reducirt, wird selbst das dichteste Porzellan in kurzer Zeit in eine stark poröse Masse verwandelt sein. Die Innenfläche des Eisenblechrohres wird dann zur Hauptabscheidungsstelle für das Metall und durch das poröse Porzellanrohr tritt bei der grossen Nähe des positiven Poles nun schnelle Wiedervereinigung des grössten Theiles der kaum getrennten Bestandtheile ein. Zu lange darf man also in einem derartigen Apparate

die Elektrolyse nicht ohne Unterbrechung fortsetzen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei Ausführung des Verfahrens, wie es von Troost beschrieben wurde, entweder gleich von Anfang an auch der Tiegel selbst als negative Elektrode mit fungirte, (denn Troost erwähnt nicht, dass er den durch den eisernen Deckel eingeführten Draht an der Berührungsstelle mit dem Deckel isolirte) oder (falls dies doch geschehen war), dass der Tiegel sehr bald zur negativen Elektrode wurde, da sich an der Oberfläche der Schmelze sehr schnell genügend Metall angesammelt hatte, um die Verbindung zwischen Tiegel und Pol herzustellen.

Vielleicht ohne es zu beabsichtigen, benutzte daher Troost im Jahre 1856 „zur Herstellung von Metallen aus ihren wasserfreien Chlorverbindungen ein geschlossenes und als negative Elektrode dienendes Schmelzgefäss aus Metall in Combination mit einem die positive Elektrode umgebenden und am Boden offenen Gefässe aus nichtleitendem feuerfesten Material zur Isolirung der Elektroden und zur gesonderten Abführung des entwickelten Halogens" (Vergl. Patentanspruch 1 in D.R.-P. Nr. 26962 vom 9. Oktober 1883, S. 35).

Ganz besonders zur Gewinnung von Lithium aus seinem Chlorid geeignet hält Hiller (Lehrbuch der Chemie, 1863) einen Apparat, den er bei der Darstellung des Strontiums eingehend beschreibt.



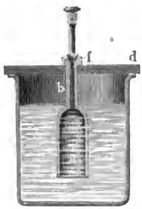

3

In Figur 3 ist *t* ein Porzellantiegel, welcher das geschmolzene Lithiumchlorid enthält, die Kathode *k* wird durch einen Eisendraht gebildet, dessen Ende *k* sich in dem Innern eines Thonpfeifenkopfes *p* befindet.

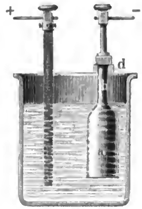
Das Lithium welches sich bei *k* ausscheidet, sammelt sich, da es specifisch leichter ist als das Lithiumchlorid, an der Oberfläche desselben an und würde bei Luftzutritt immer wieder verbrennen. Dies zu verhindern, ist der Zweck der Thonpfeife. Man thut gut, bevor man den Strom schliesst, die atmosphärische Luft aus der Pfeife zu verdrängen. Um dies zu bewerkstelligen, setzt man am Ende des Pfeifenrohres mittels eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre *g* an, welche bei *c* durch einen Kork geschlossen ist. In diesem Korke befindet sich eine engere, mit einem Kautschukschlauche versehene Glasröhre *d*. Der Eisendraht, welcher ebenfalls bei *c* den Kork durchdringt, wird einige Male um das Glasröhrchen *d* gewunden und nachdem er so gerichtet ist, dass sich sein Ende *k* genau in der Mitte des Pfeifenkopfes befindet, bei *c* durch Bedecken mit Gypsteig befestigt, um ihn in dieser Stellung zu erhalten. Um die Luft aus der Pfeife zu verdrängen, lässt man durch den Kautschukschlauch *e* in die Pfeife einen Strom ganz trockenen Wasserstoffgases eintreten, taucht den Kopf der Pfeife in das geschmolzene Chlorid, löst den Kautschukschlauch von dem Entwicklungsapparate ab, senkt den Kopf soweit, wie es die Figur zeigt, in das geschmolzene Chlorid und verschliesst den Kautschukschlauch durch eine Klammer. Noch einfacher möchte es sein, die Luft in der Pfeife, statt durch Wasserstoff dadurch zu verdrängen, dass man in dem oberen Theile des Pfeifenkopfes etwas Paraffin anbrächte. Dieses würde sich, wenn die Pfeife in das geschmolzene Chlorid eingetaucht wird, verflüchtigen und so die Luft durch den Kautschukschlauch austreiben, worauf derselbe durch eine Klammer *q* zu verschliessen wäre. Um die Berührung des ausgeschiedenen Lithiums mit der Wandung der Thonpfeife zu verhindern, wodurch das Lithium siliciumhaltig werden würde, überzieht man die innere Wandung des Pfeifenkopfes mit einer dünnen Lage Graphit, welcher zuvor in Pulverform mit einer verdünnten Lithiumchlorid-Lösung zu einem dicken Brei angerührt wurde, lässt den Graphit zuerst an der Luft trocknen und erhitzt dann den Kopf bis zum Glühen. — Die Anode *a*, an welcher das Chlor auftritt besteht aus Gaskohle, welche an einem Eisendrahte *a'* befestigt ist. Sobald der Strom geschlossen wird (3-4 Bunsen'sche Elemente sind vollständig ausreichend), beginnt die Zersetzung, welche sich an der Anode durch eine lebhafte Chlorentwicklung zu erkennen giebt, und man hat von nun an nur dafür zu sorgen, dass das Lithiumchlorid im Fluss bleibe. Wenn man nach etwa einer Stunde den Strom unterbricht, das Feuer aus dem Ofen nimmt und nach dem völligen Erkalten den Tiegel nebst der Pfeife zerschlägt, so findet man den Eisendraht mit einem Lithiumregulus umgeben.

Trotzdem dieser Apparat sich leicht in grösserem Maassstabe ausführen liesse, und jedenfalls in der Lösung der Frage der vortheilhaften Zersetzung der Alkalichloride einen bedeutenden Schritt vorwärts bedeutet, enthält er doch noch nicht alle Bedingungen für einen gewinnbringenden Betrieb. In nahezu unveränderter Form wurde derselbe im Jahre 1887 von Grabau wieder erfunden und erhielt derselbe auf eine Polzelle zur Gewinnung von Leichtmetallen ein Patent (D. R.-P. Nr. 41 494), welches vergleichshalber hier Erwähnung finden möge:

Die glockenförmige Zelle *a* (Figur 4) ist mittels eines Stieles *b* an dem Stege *d* aufgehängt und mit dem Pol *f* versehen, der am höchsten Punkte der inneren Glockenoberfläche mündet. Die Zelle *a* ist oben geschlossen und unten offen, taucht mit dem unteren Ende ganz in das Bad ein und wird entweder mittels einer Luftschraube oder eines heberförmigen Rohres entlüftet, so dass die Zelle ganz mit Schmelze angefüllt ist. Das Metall scheidet sich dann am Pole *f* ab.



4



5

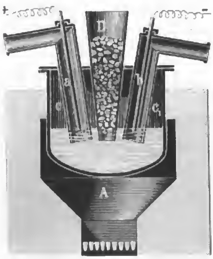
Matthiessen's Beobachtung, dass sich bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von 2 Molekülen Kaliumchlorid und 1 Molekül Calciumchlorid Kalium abscheidet, ist an sich interessant genug; die Elektrolyse calciumchloridhaltiger Schmelzen bietet aber derartige Schwierigkeiten, dass die Vortheile, welche durch Erniedrigung des Schmelzpunktes des Kaliumchlorids bei Anwesenheit von Calciumchlorid erreicht werden, mehr als aufgewogen werden.

Linnemann's Verfahren (Journal f. prakt. Chemie Bd. LXXIII S. 415) beruht auf der Zersetzung von Cyaniden. Der Strom geht durch das in einem Tiegel geschmolzen zu erhaltende Kaliumcyanid von einer Kohlenplatte in einen zugespitzten Kohlenstab. Wird die Temperatur so gehalten, dass die Schmelze oberflächlich erstarrt, so sammelt sich unter der Kruste das reducirte Metall. Die Dimensionen der eintauchenden Polflächen sind nicht angegeben. Ebensowenig ist zu ersehen, ob die Elemente auf Spannung oder auf Quantität geschaltet waren. Wenn also, wie Linnemann angiebt, bei Anwendung von zwei Bunsen-Elementen die Abscheidung von Kalium wahrnehmbar, bei Anwendung von drei bis vier Elementen deutlich wurde, so kann dies einmal durch einen Strom von 3,6 Volt $\times$ 0,8 Ampère von zwei, 7,2 Volt $\times$ 0,8 Ampère

von vier Elementen oder durch einen Strom von 1,8 Volt × 1,6 Ampère von zwei und 1,8 Volt × 3,2 Ampère von vier Elementen bewirkt sein. Die bedeutenden Herstellungskosten für Kaliumcyanid machen weitere Rentabilitätsberechnungen überflüssig.

Trotzdem nach Bunsen's Entdeckungen der Zerlegbarkeit geschmolzener Alkali- und Erdalkalichloride durch den elektrischen Strom die Möglichkeit einer Gewinnung des Kaliums und Natriums aus ihren billigen Chloriden gegeben war, fehlte es auf der einen Seite an genügend billigen Stromquellen, während auf der anderen Seite die von Gay-Lussac, Thenard und Brunner entdeckten Thatsachen der Reducirbarkeit von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten durch Eisen, beziehungsweise durch Kohle es waren, welche Versuche in dieser Richtung zu wenig verlockend erscheinen liessen. Erst seit dem Jahre 1882 lassen sich wieder erneute Anstrengungen verzeichnen, die Schwierigkeiten in der elektrolytischen Darstellung der Alkalimetalle aus dem Wege zu räumen.

P. Jablochkoff (Wagner-Fischer, Jahresb. 1883 S. 1304) will zur Herstellung von Kalium und Natrium (Figur 6) das zu zersetzende Chlorkalium oder Chlornatrium durch den Trichter *D* in den geheizten Kessel *A* einfüllen. Durch die beiden Knierohre *c* und *c'* werden die Elektroden eingeführt. Das am positiven Pole *a* entwickelte Chlorgas und das am negativen Pole *b* frei gewordene, dampfförmige Metall werden ununterbrochen abgeführt und entsprechend verdichtet.



6

Die praktischen Schwierigkeiten, welche sich der Ausführung der Elektrolyse von Alkalichloriden in einem derartigen Apparate entgegenstellen, sind zweifelsohne grosse. F. Fischer's Einwand, dass durch die Entfernung der beiden Pole der Leitungswiderstand ein sehr hoher werden würde, liesse sich durch andere Anordnung der drei Rohre aus dem Wege räumen. In einem cylindrischen Gefässe braucht Rohr *D* nicht zwischen *c* und *c'* zu stehen; und auf diese Weise ist es sehr wohl möglich, die Entfernung der Elektroden auf 5 bis 6 cm zu reduciren.

Die Schwierigkeiten liegen vorwiegend in der Beschaffung genügend haltbarer Apparate. Für das Chlorableitungsrohr ist Metall ausgeschlossen; Porzellan, wenn man auf sehr dichtes Material sehen muss, besonders in grösseren Stücken bei so hohen Temperaturen sehr zerbrechlich. Be-

steht das Metallableitungsrohr aus Metall, dann muss die Temperatur weit über dem Siedepunkte der Alkalimetalle gehalten werden, um Abscheidung flüssigen Metalles zu vermeiden. Flüssiges Metall stellt Verbindung mit dem Rohre her und wird sich nun auch an der Aussenwandung desselben Natrium abscheiden und verloren gehen. Eine Temperatur jedoch, welche diesen Uebelstand verhindert, verkürzt aber auch gleichzeitig die Lebensdauer des Kessels ganz bedeutend. Für Porzellanrohre gilt auch hier das oben Gesagte, mit dem Zusatze, dass flüssige und dampfförmige Alkalimetalle alle Silikate stark angreifen.

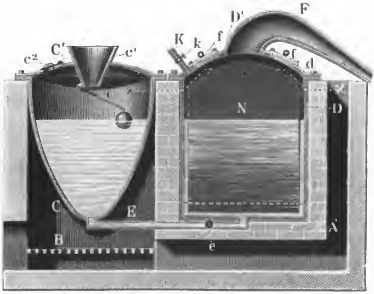
Das Jahr 1884 bringt einen Vorschlag von C. H. W. Hoepfner in Berlin (D.R.-P. Nr. 30414 vom 21. März 1884). Nach demselben wird Kochsalz in einem Tiegel geschmolzen, auf dessen Boden sich eine Schicht Kupfer oder Silber befindet. Statt des letzteren können auch andere schwere Metalle verwendet werden, mit Ausnahme von Quecksilber, dessen Siedepunkt zu niedrig ist. Die Seitenwände des Tiegels bestehen aus nicht leitendem Material. Die Metallschicht am Boden des Tiegels soll als Anode dienen und wird deshalb durch einen von unten oder von der Seite eingeführten Eisen- oder Kupferdraht mit dem entsprechenden Pole der galvanischen Batterie oder Dynamomaschine in Verbindung gesetzt.

Wird nun der Strom dadurch geschlossen, dass die aus Kohle oder einem Metalle bestehende Kathode in das geschmolzene Chlorid von oben eingetaucht wird, so beginnt eine lebhafte Abscheidung von metallischem Natrium, welches bei Luftzutritt verbrennt, bei Ausschluss derselben aber leicht gesammelt oder abdestillirt werden kann. Während sich hier das leichte Metall oben abscheidet, geht das Chlor nach unten zum Metall und bildet Chlorid, welches bei der hohen Temperatur schmilzt und bei andauerndem Strome die elektrolytische Flüssigkeit der Anode darstellt. Wegen ihrer Schwere bleibt sie am Boden des Tiegels.

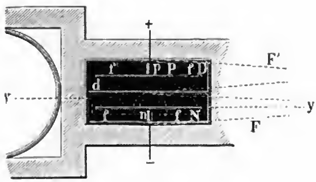
Hoepfner wird sich wohl jetzt selbst überzeugt haben, dass bei „andauerndem“ Strome die Abscheidung nicht so glatt weiter geht, wie dies anfangs der Fall gewesen sein mag. Es lässt sich garnicht vermeiden dass die Chlornatriumschmelze kupferhaltig wird und es ist eine bekannte Erscheinung bei der Elektrolyse geschmolzener Alkali- und Erdalkalihalogenverbindungen, dass bei einem Kupfergehalte ausser einer geringen Menge Kupfer selbst bei sorgfältigstem Luftabschluss kein Metall abgeschieden wird. Es hat den Anschein, als ob ein Theil des Kupfers, welches bei der für Natriumabscheidung erforderlichen Stromdichte nicht in cohärentem Zustande abgeschieden wird, von der Schmelze abgespült und wieder gelöst würde, um von neuem niedergeschlagen zu werden.

Jedenfalls bedarf dieser Punkt noch eingehenderer Untersuchungen, als Verfasser bis jetzt Gelegenheit hatte, anzustellen. Aber selbst angenommen, dass Hoepfner glücklich genug war, die Alkalichloridschmelze während der Elektrolyse vor Kupferaufnahme zu bewahren, so liegt in der Entwerthung, welche Kupfer oder Silber durch Umwandlung in ihre Chloride erleiden, ein weiterer sehr schwer wiegender Grund gegen dieses Verfahren.

A. J. Rogers (U. S.-Pat. Nr. 296357 vom 8. April 1884) hat sich folgenden Apparat patentiren lassen: Figur 7 ist ein verticaler Längsschnitt des ganzen Apparates in der Richtung $y\,y$ (Figur 8). Figur 8 ist der Grundriss eines Theiles des Apparates in der Linie $x\,x$ (Figur 7). $A\,A'$ bezeichnen die Einmauerung, $B$ die Feuerung für den Apparat. Der Schmelztopf $C$ ist mit einem dicht verschliessbaren Deckel $C'$ versehen, auf welchem mitten ein Trichter $c'$ angebracht ist, der durch einen Schwimmerverschluss $c$ nach genügender Füllung des Apparates geschlossen wird. Das Sicherheitsventil $c^2$ öffnet sich bei plötzlich eintretender Gasentwicklung. $D$ ist das Zersetzungsgefäss, welches durch die aus porösem Materiale wie z. B. Chamotte, bestehende nicht ganz bis auf den Boden hinabreichende Scheidewand $d$ in zwei Zellen getheilt wird.




7




8

Das Rohr $E$ stellt eine Verbindung zwischen $C$ und $D$ her. Ein Hahn $e$ regulirt den Zufluss der Schmelze von $C$ nach $D$. $N$ ist die negative, $P$ ist die positive Elektrode, deren Zuleitungsdrähte innerhalb der Zellen durch die Chamotterohre $n$ und $p$ oder andere Hüllen isolirt

und vor der Einwirkung saurer Gase etc. geschützt sind. Der gut schliessende Deckel *D'* steht durch zwei Hälse *FF'* mit Condensatoren in Verbindung und enthält ausserdem noch vier durch Deckel verschlossene, in Figur 8 nur angedeutete Oeffnungen *ff* und *f' f'*. Die Scheidewand *d* muss gasdicht gegen den Deckel *D'* schliessen. Ueber der negativen Zelle mündet in dem Deckel das Rohr *K* mit dem Ventile *k*, durch welches Wasserstoff oder anderes reducirendes Gas eingeleitet werden kann. Das Gefäss *D* soll aus feuerbeständigem, nichtleitendem Materiale bestehen, etwa 30 cm weit, 90 cm lang und 120 cm tief und in dünnes Mauerwerk eingesetzt sein. Der Zusetzungsapparat hat ziemliche Aehnlichkeit mit Watt's Apparate, ist aber in seinen Einzelheiten nicht so fehlerhaft wie dieser. Dass sich derselbe zu einer vortheilhaften Darstellung der Alkalimetalle eignen könnte, ist aber trotzdem kaum anzunehmen. Das Material, aus welchem er besteht, schliesst eine genügend lange Lebensdauer aus. Die Destillation von Natrium in Thongefässen ist ein Unternehmen von sehr zweifelhaftem Erfolge. Das eiserne Vorschmelzgefäss bei starker Rothgluth mit Kochsalz gefüllt, wird bei seiner Grösse in wenigen Stunden dienstuntauglich sein. Das Rohr *E* genügend dicht in das Thongefäss *D* einzufügen, und die Eintrittsstelle bei einer Füllung von rothglühender Chlornatriumschmelze dicht zu erhalten, ist keine leichte Aufgabe.

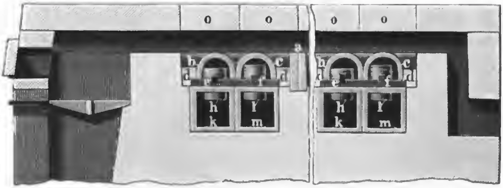
Rogers hat inzwischen Gelegenheit gehabt, diese Uebelstände kennen zu lernen, und gesteht dieselben auch ein, indem er über den Mangel an Haltbarkeit der Apparate bei der Natriumdarstellung klagt.

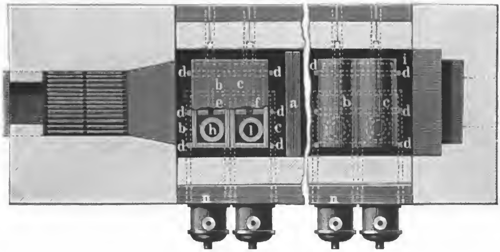
Omholts Vorschlag (D.R.-P. Nr. 34727 vom 6. Juni 1885) (Figuren 9-12) zur ununterbrochenen Herstellung der Leichtmetalle scheint auch zu derjenigen Klasse von Erfindungen zu gehören, welche erst patentirt und dann, wenn sich Gelegenheit dazu bieten sollte, einer praktischen Ausführung unterzogen werden.

„Der in Figur 9 im Längsschnitt dargestellte Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Flammofen, dessen Heerd durch Scheidewände *aa* in von einander isolirte Abtheilungen getheilt ist. In jeder dieser Abtheilungen sind je zwei Halbretorten *b* und *c* horizontal und parallel derartig auf Unterlagen *dd* aus feuerfestem Material neben einander gestellt, dass die Halbretorten durch einen geringen Zwischenraum von der Sohle des Heerdes getrennt sind. Die mit *bb* bezeichneten Halbretorten dienen zur Aufnahme der negativen Elektroden *ee*, die Halbretorten *cc* dagegen enthalten die positiven Elektroden *ff*. Die zu zersetzende Halogenverbindung befindet sich auf dem Heerde des Flammofens in geschmolzenem Zustande und zwar in solcher Höhe, dass die

in den Halbretorten gelagerten Elektroden vollständig davon bedeckt sind. Das an den negativen Elektroden sich abscheidende Metall, sowie das an den positiven Elektroden frei werdende Halogen sammeln sich im Innern der Halbretorten an und sind durch den durch das Eintauchen der Halbretorten in die Schmelze gebildeten hydraulischen Verschluss von den Feuergasen abgeschlossen. Die Halbretorten werden aus feuer-

9




10

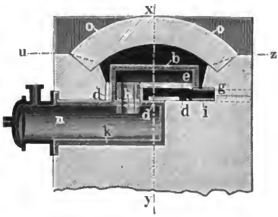
festem, nichtleitendem Materiale hergestellt und zweckmässig im Innern mit einem Futter aus kohlenstoffhaltigem Materiale versehen.

Dieses kohlenstoffhaltige Material besteht zum grösseren Theile aus Kohlenstoff (Graphit, Holzkohle), wie z. B. das Material, aus dem die bekannten Graphittiegel gemacht sind. Der Thon dient nur dazu, den Kohlenstoff plastisch zu machen.

Die Elektroden bestehen aus Kohle oder anderem widerstandsfähigen Materiale. Sie liegen in den Halbretorten in der Längsrichtung derselben, wie in der Zeichnung angedeutet, sind an der einen Seite in das Mauerwerk des Ofens hineingeführt, wie bei *g* in Figur 11, und dort mit den Leitungsdrähten für den elektrischen Strom verbunden. Damit sich ausser-

halb der Halbretorten an den Elektroden kein Metall bezw. kein Halogen abscheiden kann, sind die zwischen den Stirnwänden der Halbretorten und dem Mauerwerk befindlichen kurzen Stellen der Elektroden durch eine Chamotte-Umkleidung *i* isolirt. Durch diese Construction erreiche ich, dass das Auswechseln gesprungener Halbretorten bewerkstelligt werden kann, ohne die Elektroden zu beschädigen oder deren Lage zu verändern.

Die Halbretorten *b b* sind mit den Vorlagen *k k* aus feuerfestem Materiale durch je ein kurzes, am besten vertical gestelltes, möglichst weites Rohrstück *h h* verbunden, welches zweckmässig aus kohlenstoffhaltigem Material zu bestehen hat. Der obere Rand der Rohre *h h* bestimmt das Niveau der Schmelze in jeder Heerdabtheilung. Das an den Elektroden *e e* sich abscheidende Metall sammelt sich unter den Halbretorten *b b* auf der Oberfläche der Schmelze und gelangt von hier aus entweder in geschmolzenem oder gasförmigem Zustande durch die Rohre *h h* in die Vorlagen *k k*, wo es sich in untergestellten Gefässen ansammelt. Die Vorlagen *k k* sind ähnlich wie die Retorten zur Leuchtgasdarstellung bei *n* mit eisernen Mundstücken verschlossen, nach deren Oeffnen die untergestellten und mit Metall gefüllten Gefässe herausgeschafft und durch andere ersetzt werden können. Letztere werden möglichst rasch aus den Vorlagen herausgezogen und unter Ausschluss der Luft bezw. in einer indifferenten Atmosphäre erkalten gelassen. In die Vorlagen *k k* wird indifferentes Gas eingelassen, um den Zutritt der Luft vollständig auszuschliessen.




11

Die Ableitung des in den Halbretorten *c c* entstehenden Halogens geschieht in ähnlicher Weise wie die eben beschriebene Abführung des Metalles durch kurze Rohrstücke *l l*, deren oberer Rand jedoch ein Geringes über das Niveau der Schmelze hinausragt, um ein Ueberfliessen der letzteren in die Vorlagen *m m* zu vermeiden. Aus den Vorlagen *m m* wird das Halogen durch eine Rohrleitung entfernt.

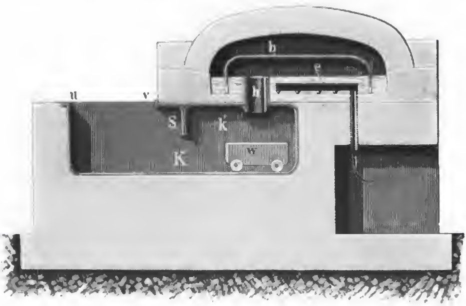
Die zu zersetzende Halogenverbindung kann den einzelnen Heerdabtheilungen entweder continuirlich oder periodisch und zwar sowohl in festem als auch in flüssigem Zustande zugeführt werden.

Um eine Verunreinigung der Schmelze durch Flugasche etc. zu vermeiden, kann man den Ofen auch als Muffel, bezw. Muffelofen construiren. Auch ist die Anwendung einer Gasfeuerung vortheilhaft.

Zwecks rascherer Auswechslung abgenutzter bezw. gesprungener Halbretorten kann das Ofengewölbe zweckmässig aus abnehmbaren Chamotte-Façonstücken *o o* hergestellt werden.

Anstatt die Zuführung des elektrischen Stromes in die Elektroden in seitlicher Richtung zu bewirken, wie in Figur 11 dargestellt, ist es zweckmässiger, den elektrischen Strom in die Elektroden von unten einzuführen, wie dies aus Figur 12 ersichtlich ist; die Elektrode *e* ist hier als Kathode gedacht, jedoch auf den Anoden wird der elektrische Strom in ganz gleicher Weise d. h. von unten zugeführt.

Um die Anwendung eines indifferenten Gases zu vermeiden, bewirke ich die Abführung des im Innern der Halbretorte *b* auf der Oberfläche




12

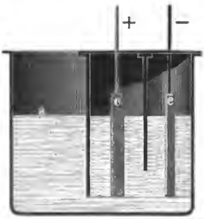
der Schmelze sich ansammelnden Leichtmetalls derart, dass letzteres durch das Abflussrohr *h* (Figur 12) in eine Vorlage *K* gelangt, welche soweit mit einer indifferenten Flüssigkeit, wie z. B. mit den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen der Petroleumreihe angefüllt ist, dass durch die Querwand *S* der Raum *k* von der äusseren Atmosphäre hydraulisch abgeschlossen wird. — Das durch *h* abfliessende Leichtmetall sammelt sich in einem untergestellten, beweglichen Gefässe *w* an, welches, wenn gefüllt, hervorgezogen, durch die Oeffnung *u v* der Vorlage *K* herausgehoben und durch ein anderes leeres Gefäss ersetzt wird“.

Soweit die Patentbeschreibung. Wer jemals versucht hat, die Metalle der Alkalien, Erdalkalien und Erden in direct mit Heizgasen in Berührung kommenden Gefässen elektrolytisch abzuscheiden, deren Wandungen aus so porösem Material bestanden, wie die von Omholt be-

schriebenen Halbretorten, wird keinen Augenblick an der Aussichtslosigkeit jenes Vorschlages gezweifelt haben. Die Feuergase haben, besonders in dem eben beschriebenen Flammofen die denkbar günstigste Gelegenheit, mit dem geschmolzenen Chloride direct, mit den Metalldämpfen durch eine für Gase äusserst leicht durchdringliche Scheidewand in Wechselwirkung zu treten. Die Geschwindigkeit der Metallabscheidung ist mit Rücksicht auf den in gleichem Verhältnisse wachsenden Widerstand des Elektrolyten eine beschränkte und ist unter diesen Verhältnissen die Geschwindigkeit, mit welcher sich in Folge directer Berührung oder nach vorausgegangener Diffusion der Heizgase das Metallchloridbad theilweise auf Kosten oxydirten Metalls, theilweise durch Zersetzung des Chlorides selbst, mit Oxyden und Hydrooxyden anreichert, eine verhältnissmässig sehr grosse.

Die geringe Ausbeute an Metall, der von Minute zu Minute wachsende Widerstand des Bades in Folge Oxydanreicherung (welche schliesslich, da auch aus dem Mauerwerk Thonerde und Kieselsäure aufgenommen werden, zu gänzlicher Stromunterbrechung führt) genügen allein, einen derartigen Apparat zu verdammen. Dabei sind noch gar nicht die in Folge von gröberen Undichtigkeiten, Zerspringen der Retorte entstehenden Verluste und sonstigen Unanehmlichkeiten in Betracht gezogen. Die Anlage eines Oelbehälters (Figur 12) unter der mit glühender Schmelze gefüllten dünnen, der Abnutzung stark ausgesetzten Sohle eines Flammofens dürfte ausserdem in Ländern, in welchen die Fabriken einer, wenn auch noch so nachsichtigen, behördlichen Aufsicht unterstehen, kaum gestattet werden.

F. Fischer bringt die Vorrichtung Figur 13 zu einem Versuche in Vorschlag (Wagner-Fischer, Jahresb. 1886 S. 222): „Ein eiserner Tiegel ist durch zwei nicht ganz bis zum Boden reichende Querwände in drei Abtheilungen zerlegt. Das trockene Alkalichlorid wird in die erste Abtheitung eingetragen, so dass das geschmolzene Salz etwa bis zur Linie *a* reicht, bezw. in der oben geschlossenen Zersetzungsabtheilung erhalten bleibt. Die als Anode dienende Kohlenplatte *c* ist durch den Deckel geführt oder durch einen entsprechend geschützten Metalldraht mit der den Strom gebenden Maschine verbunden. Als Kathode

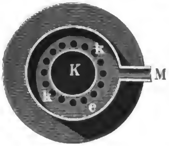



13

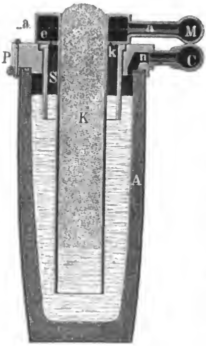
kann eine Eisenplatte *e* verwendet werden; die hier entwickelten Natriumdämpfe entweichen durch ein seitliches Rohr. Die Metallwände der die

Anode umschliessenden Abtheilung sind gegen die Wirkung des hier entwickelten und passend abgeleiteten Chlores zu schützen. Diese Schwierigkeit würde fortfallen, wenn man in dieser Weise das Carbonat zerlegte".

Die elektrolytische Zerlegung des Carbonats bietet leider sehr grosse Schwierigkeiten, in Folge der geringen Leitungsfähigkeit dieses Salzes für den Strom. Bei Anwendung des Chlorides würden die Uebelstände von Troost's Apparate (S. 10) auch hier auftreten.



14



15

Der Apparat von Hornung und Kasemeyer (D.R.-P. Nr. 46334 vom 29. Januar 1888) ist als ein entschiedener Rückschritt zu bezeichnen. „In Figur 14 und 15 ist *A* die mit äusserem Eisenmantel versehene, aus Graphit hergestellte Anode, welche gleichzeitig auch den Schmelztiegel bildet. In dieselbe ist unter geeigneter Befestigung am Rande ein Ringdeckel *P* aus Porzellan dicht eingesetzt, mit einem Kanal *n*, an welchen sich eine Ableitung *C* anschliesst. In diesen Ringdeckel wird eine Porzellanhülse *S* eingehängt, welche so lang ist, dass sie immer genügend tief in die Schmelze eintaucht. Durch diese Hülse wird sodann die aus Eisen oder anderem passenden Metalle hergestellte hohle Kathode *K* in die Anode eingesenkt. Die Kathode *K* ist nur so weit, dass zwischen ihr und der Hülse *S* ein Zwischenraum verbleibt. Um das obere Ende der Kathode ist eine Kammer *e* gebildet, welche sich mit ihrer Unterseite auf den Ringdeckel *P* und die Hülse *S* dicht aufsetzt. Diese Kammer ist auf der Oberseite geschlossen, auf der Unterseite dagegen mit zahlreichen Perforationen *k* versehen, durch welche sie mit dem Raume zwischen Hülse *S* und Kathode *K* frei communicirt. An der Seite ist ein Ableitungsstutzen *M*.

Die Kathode ist an beiden Enden offen und findet durch ihre obere Oeffnung unter Vermittlung von geeigneten mechanischen Hülfsmitteln die Einfüllung und continuirliche Nachfüllung des zu zersetzenden Chlorides statt, so zwar, dass die Kathode beständig voll gefüllt gehalten bleibt und durch diese Füllung der dichte Abschluss des Apparates an dieser Stelle bewirkt wird. Die Länge der Kathode und bezw. der Anode ist so zu bemessen, dass das Gewicht der in ersterer enthaltenen

Chloridsäule genügt, um die Schmelze in der Anode auf einem solchen Niveau zu halten, dass jede Communication zwischen den beiden von der Hülse *S* gebildeten Räumen aufgehoben bleibt.

Das während der Zersetzung der Schmelze an der Anode sich ausscheidende Chlorgas und die an der Kathode sich ausscheidenden Metalldämpfe werden durch die Hülse von einander getrennt gehalten und zwingt diese ersteres, den Weg nach der Ableitung *C*, und letztere, den Weg nach der Ableitung *M* zu nehmen. Im Maasse der Zersetzung sinkt aus der Kathode frisches Chlorid nach und wird dieses durch die Nachfüllung von oben continuirlich ersetzt".

F. Fischer (Zeitsch. f. angew. Chemie 1889 S. 216) lässt dem Referate über dieses Patent folgende Bemerkung folgen:

„Das Nachsinken der Salze geht keineswegs so glatt, wie die Erfinder annehmen. Eine getrennte Abführung von Natrium und Chlor wird sich durch diese Vorrichtung nicht erreichen lassen".

Verfasser kann diese Einwände nur unterschreiben und hinzufügen, dass der ganze Apparat den Eindruck einer höchst unglücklichen Combination einzelner, an ihren ursprünglichen Verwendungsorten sehr brauchbarer Vorrichtungen macht. So war z. B. die Verwendung eines Kohlentiegels als Elektrode, speciell als Anode und gleichzeitig als Zersetzungszelle, in Bunsen's Apparate (Poggendorff's Annalen Bd. XCI S. 619); den er schon 1854 zur Darstellung des Chrommetalles benutzte (s. Chrom, S. 78) sehr am Platze. Hohle Elektroden, welche zum Nachfüllen der zu elektrolysirenden Substanz dienen, sind noch etwas älteren Datums. J. H. Johnson's Gesuch um ein provisorisches englisches Patent im Jahre 1853 beschreibt eine solche (s. Aluminium S. 65). Der Erfinder hat schon damals erkannt, dass das Nachsinken der in dem Rohre befindlichen Substanz seine Schwierigkeiten habe, und zur Verhütung von Verstopfungen eine rotirende Schnecke im Innern der hohlen Elektrode angebracht.

Die Elektroden und besonders die an denselben abgeschiedenen Ionen durch eine aus nichtleitender Substanz bestehende Scheidewand zu trennen, ist ein Princip, so alt, wie elektrochemische Zersetzungen selbst.

Um mit Hornung und Kasemeyer's Apparate Metall und Halogen überhaupt trennen zu können, ist es nöthig, die kurze Scheidewand durch eine am Boden geschlossene Zelle zu ersetzen, deren Seitenwandungen mit von innen nach aussen aufsteigenden Bohrungen versehen sind. Aber auch dann wird die Lebensdauer besonders des äusseren Eisentiegels keine sehr grosse sein, wenn von Aussen die Feuergase, von Innen das durch den Graphittiegel transfundirende Chlor thätig

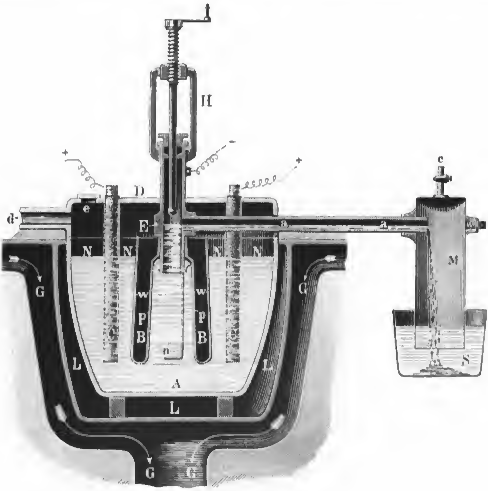
sind. Unter den vorher beschriebenen Apparaten sind jedenfalls solche, welche, mit weniger Mängeln behaftet, den Vorzug grösserer Einfachheit für sich haben.

Mit den bisher beschriebenen Apparaten, so gute Gedanken einige derselben auch enthalten mögen, ist ein einigermaassen glatter, andauernder Betrieb nicht möglich, und gegenüber den Methoden, nach welchen durch Wärmezufuhr eine chemische Zersetzung von Alkalihydraten und -carbonaten zu Stande gebracht wird, nicht concurrenzfähig. Darüber, dass die Gründe dieses Misserfolges vorwiegend technischer Natur waren, gelangten die ersten Angaben durch A. J. Rogers (Journal of the Franklin Inst. vol. CXXVIII, 1889, p. 486) in die Oeffentlichkeit. Mit dem Aufwande einer elektrischen Pferdekraft will er in 24 Stunden 2,5 bis 3 kg Natrium aus dem Chloride herstellen, vorausgesetzt, die Apparate halten genügend, um ein ununterbrochenes Arbeiten zu ermöglichen. Der Aufwand an Kraft würde sich also reichlich bezahlt machen, aber die Apparate sind noch nicht so, wie sie sein sollten. In demselben Jahre entstanden nun noch zwei Apparate, welche in erster Linie zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen aus ihren geschmolzenen Halogenverbindungen beabsichtigt waren. Der eine von Graban entworfene wurde durch dessen Patentschrift (D.R.-P. Nr. 51898 vom 8. Oktober 1889), welche am 2. Mai 1890 ausgegeben wurde, zuerst bekannt. Das am zweckmässigsten durch heisse Gase, welche durch Kanäle *G* dem Apparate (Figur 16) zugeführt werden, und Luftbad *L* gleichmässig erhitzte Schmelzgefäss *A* enthält die aus Porzellan oder anderem passenden feuerfesten Materiale bestehende glockenförmige Polzelle *B*, ferner die um die Polzelle herum angeordneten positiven Kohlenelektroden *C* und ist oben durch einen Deckel *D* abgeschlossen.

Von dem unteren Rande der Zelle *B* geht die Wand *w* aus, welche nach oben geführt ist und bis über das Niveau *NN* der Schmelze reicht. Es verbleibt daher zwischen der Zellenwand *p* und der Wand *w* ein Raum, in den die Schmelze nicht gelangen kann; dieselbe kommt daher auch nicht mit der äusseren Fläche der Wand *p* in Berührung und es ist ausgeschlossen, dass eine elektrische Verbindung zwischen der innerhalb der Polzelle und ausserhalb derselben befindlichen Schmelze durch die Wandungen der Zelle hindurch eintritt.

Die Polzelle *B* ist mit einem hohlen eisernen Körper *E* dicht verbunden, von welchem aus das Abflussrohr *a*, über den Rand des Schmelzgefässes hinweg zum Sammelgefässe *S* führt. Der Körper *E* bildet den negativen Pol, welcher innerhalb der Polzelle durch eine stangenförmige

Verlängerung $n$ in möglichst gut leitende Verbindung mit der Schmelze gebracht ist. Die am Körper $E$ oben angebrachte Bohrvorrichtung $H$ kommt ab und zu in Benutzung um etwaige Verstopfungen zu beseitigen. Da die Alkalimetalle specifisch leichter als die geschmolzenen Chloride sind, so wird das in der Polzelle sich ansammelnde flüssige Alkalimetall durch die Schmelze nach oben gedrückt und fliesst entsprechend dem




16

Maasse seiner Entstehung durch das Rohr $a$ ab, um ausserhalb des Zersetzungsapparates gesammelt werden zu können.

Beispielsweise kann die Aufsammlung in einem mit Petroleum gefüllten Gefässe $S$ geschehen, wobei die Glocke $M$ mittels Rohrleitung $c$ zweckmässig mit einem indifferenten Gase gefüllt gehalten wird.

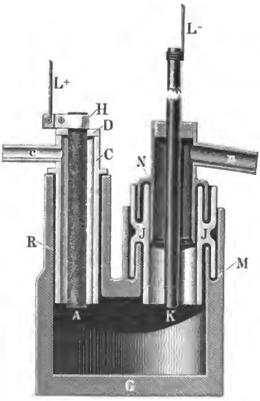
Das entwickelte Chlor findet seinen Abzug bei $d$, während die Nachfüllung des Salzes durch Oeffnung $e$ geschieht.

In einem Zusatzpatente vom 19. September 1890 empfiehlt Graban zur Elektrolyse ein Gemisch von drei Chloriden und zwar des Natrium-, Kalium- und eines Erdalkalichlorides in gleichen Molekulargewichten zu verwenden. Es sollen damit folgende Vortheile erzielt werden: Leicht-

schmelzbarkeit des Gemisches, Verlängerung der Haltbarkeit der Gefässe und Verbesserung der Metallausbeute. Das erhaltene Natriummetall soll nahezu frei von Kalium und Erdalkalimetall sein.

Graban's Apparat würde die Frage der Natriumgewinnung durch Elektrolyse von Kochsalz gelöst haben, wären nur erst die Schwierigkeiten gehoben, welche sich der Herstellung genügend grosser und dabei haltbarer Apparate dieses Modelles entgegen setzen. Dass ein solcher Apparat, wenn er glücklich in Betrieb gesetzt ist, tage-, ja wochenlang halten kann, ist nicht unwahrscheinlich. Aber gerade das Inbetriebsetzen wird sehr viele Opfer fordern und jede Betriebsstörung, welche eine zeitweilige Betriebsunterbrechung erfordert, kostet allen Apparaten die Existenz. Der Gedanke, zur Erzeugung leichtflüssiger Schmelzen mehrere Salze zu mischen, ist durchaus nicht neu. Bunsen und Matthiessen haben wiederholt darauf aufmerksam gemacht. Dieselben kannten auch schon die Thatsache, dass aus Gemischen von Alkali- und Erdalkalichloriden unter Umständen nur das Alkalimetall durch den Strom abgeschieden wird.

Bei meinen eigenen Versuchen, welche zur Ausarbeitung einer Methode weniger zur Gewinnung chemisch reinen Natriummetalles als vielmehr zur Gewinnung von Alkalimetall unternommen wurden, ging ich von vornherein von dem sehr leicht schmelzbaren Gemische von KCl + NaCl aus und kann constatiren, dass bei nicht zu grosser Stromdichte und wenn für hinreichenden Ersatz des Chlornatriums gesorgt wird, ein nur schwach kaliumhaltiges Natrium entsteht.



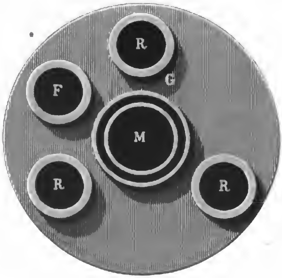
17

Als Apparat benutzte ich das in Figur 17 skizzirte Zersetzungsgefäss *G*, auf welchem eine mit Muffe *M* umgebene Oeffnung und zwei rohrförmige Stutzen *R* angebracht waren. In die Muffe *M* passte die Porzellandoppelmuffe *J* und in diese das ebenfalls mit Muffe versehene Eisenrohr *N*, welches mit einem eisernen Pflocke verschlossen war. Durch diesen Pflock tauchte die aus einem Eisenstabe bestehende Kathode *K* in die Schmelze. Das am unteren Theile derselben sich abscheidende Metall sammelte sich, nach oben steigend, in dem Rohre *N*, und wurde das Niveau der Schmelze

so hoch gehalten, dass das Metall aus dem Rohre *n* abfloss, um in einer geeigneten Vorlage aufgefangen zu werden. Das Austreten von Schmelze aus den Muffen wurde durch Blei verhindert.

In dem Rohrstutzen *R* hing zunächst ein Porzellanrohr *C* und innerhalb dieses Rohres der als Anode dienende Kohlenstab *A*, welcher durch den kupfernen Halter *H* und den ringförmigen Deckel *D* gehalten wurde.

Das Chlor wurde durch Rohr *c* abgeführt. Ein drittes Rohr (in Figur 17 nicht ausgeführt), von derselben Höhe und Weite wie *R* diente zum Nachfüllen von Salz. Der Apparat war für Ströme von 30 bis 50 Ampère construirt und lieferte etwa 65 bis 70 % der dem Stromaufwande entsprechenden Metallmenge. Die erforderliche elektromotorische Kraft war bei den Versuchen eine reichlich hohe; es zeigte sich jedoch, dass dieselbe durch Einhängen einer zweiten Anode in das Füllrohr wesentlich reducirt wurde. Es würde sich daher empfehlen für neue Apparate mehrere Oeffnungen zur Aufnahme von Anoden vorzusehen und dieselben in der in Figur 18 angedeuteten Weise anzuordnen. Hier ist *F* die Füllöffnung; die übrigen Buchstaben bezeichnen dieselben Theile wie in Figur 17.



18

Die Versuchsresultate konnten, nachdem der Herstellungspreis des Natriums durch die inzwischen bekannt gewordenen Reductionsmethoden ein so geringer geworden, zur Construction eines neuen Apparates nicht ermuthigen. Als sehr widerstandsfähig kann ich auch diesen Apparat nicht ausgeben. Gusseisen, mit Alkalichloriden auf der einen Seite und Feuergasen auf der anderen hält bei Rothgluth nicht lange Stand. Von den Porzellantheilen ist besonders die Doppelmuffe leicht zerbrechlich und würde sich dieser Uebelstand mit der Grösse derselben in erhöhtem Maasse fühlbar machen.

Die Stromverhältnisse betreffend, so muss man selbst unter günstigen Bedingungen auf eine Spannung von 8 bis 10 Volt rechnen, könnte also danach per Pferdekraft und Stunde auf nur 0,05 bis 0,06 kg Natrium rechnen. Wenn nun hiervon thatsächlich nur 70 % gewonnen werden, so dürfen keine zu grossen Kosten mehr für Apparate hinzukommen, um dem elektrolytischen Verfahren nicht jede Concurrenzfähigkeit mit den gewöhnlichen Reductionsmethoden zu nehmen.

## II. Erdalkalimetalle.

### 1. Magnesium.

Bunsen war der erste, welcher die Möglichkeit der elektrolytischen Zersetzung des geschmolzenen Magnesiumchlorides bewies und damit den Weg andeutete, auch andere Metallchloride oder Halogenverbindungen in flüssigem, wasserfreiem Zustande in Metall und Halogen zu zerlegen. Er veröffentlichte darüber Folgendes (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXII, 1852, S. 137): „Geschmolzenes Chlormagnesium wird so leicht durch den Strom zersetzt, dass man daraus in kurzer Zeit mit wenigen Kohlenzinkelementen einen mehrere Gramm schweren Metallregulus erhalten kann.

Zur Darstellung des Chlormagnesiums wendet man am besten die bekannte, von Liebig vorgeschlagene Methode an. Als Zersetzungszelle dient ein ungefähr $3^1/_2$ Zoll hoher und 2 Zoll weiter Porzellantiegel (Figur 19), der durch ein bis zu seiner halben Tiefe hinabreichendes Diaphragma in zwei Hälften getheilt ist, in deren einer das abgeschiedene Chlor aufsteigt, und von dem in der anderen abgesetzten Magnesium fern gehalten wird. Das Diaphragma lässt sich aus einem dünnen Porzellandeckel herstellen, den man vermittels eines Schlüsseleinschnitts wie Glas leicht brechen und in die passende Gestalt bringen kann. Der Tiegel wird mit dem aus einem gewöhnlichen Ziegelstein gefeilten doppelt durchbohrten Deckel (Figur 20) bedeckt, durch welchen die beiden Pole gesteckt sind. Man feilt diese Pole aus derselben Masse, woraus die Cylinder der Zinkkohlenketten gefertigt werden; dies gelingt ohne Schwierigkeit, da diese Kohlenmasse eine solche Beschaffenheit besitzt, dass sie sich bohren, drechseln, feilen und selbst mit Schraubengewinden versehen lässt. Zur Befestigung der Kohlenpole im Deckel dienen die Kohlenkeile *dd*, zwischen welche man auch die beiden Platinstreifen zur Zu- und Ableitung des Stromes einklemmt. Die sägeförmigen Einschnitte am negativen Pole sind zur Aufnahme des reducirten Metalles bestimmt, welches in Gestalt eines Regulus darin haften bleibt. Ohne diese Vorrichtung würde dasselbe in der specifisch schwereren Flüssigkeit aufsteigen und an der Oberfläche theilweise wieder verbrennen.



19




20

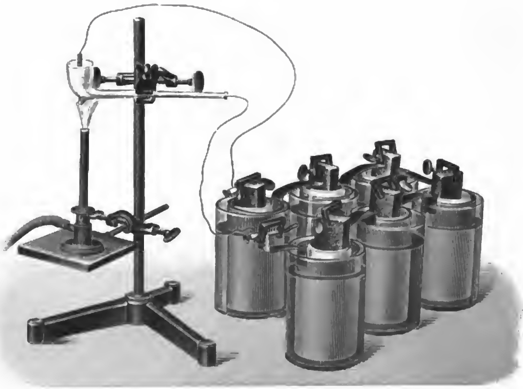
Man beginnt den Versuch damit, dass man den Tiegel sammt seinem Deckel und den darin befestigten Polen bis zum Rothglühen erhitzt, mit geschmolzenem Chlormagnesium bis an den Rand vollgiesst und dann die Kette in dem soeben angedeuteten Sinne schliesst".

Als Beispiel führt Bunsen einen Versuch an, bei dem der Strom von 10 Kohlenzinkelementen 1 Stunde 55 Minuten wirksam war. Aus den von 5 zu 5 Minuten angestellten Messungen berechnet er die theoretische Menge des reducirten Magnesiums zu 4,096 g und würde dieses einem Strome von 4,6 Ampère entsprechen. Die Art der Schaltung der 10 Elemente ist nicht angegeben. Nach der durchschnittlichen Arbeitsleistung der Bunsen-Elemente zu schliessen, müssen die 10 Apparate in wenigstens zwei hintereinandergeschaltete Gruppen von je fünf untereinander parallel geschalteten Elementen geordnet gewesen sein und dann mit einer Spannungsdifferenz von 3,6 Volt gearbeitet haben.

Der Vorschlag Matthiessen's, nach welchem das schwierig wasserfrei zu erhaltende Magnesiumchlorid durch das Doppelsalz desselben mit Chlorkalium (Carnellit) zu ersetzen sei, ist jedenfalls sehr beachtenswerth, und später bei der fabrikmässigen Darstellung des Magnesiums auch beachtet worden.

Berthaut's patentirtes Verfahren (Engl. Pat. 1879, Nr. 4087) beruht auf der Anwendung eines comprimirten Gemisches von Kohle und Magnesia als lösliche Anode in einem Bade von Magnesiumchloriden. Verfasser hat mit derartigen Anoden keine ermuthigenden Resultate erhalten. Die Magnesia wird von dem Magnesiumchloride eines Carnellitbades sehr schnell gelöst und tragen dieselben weniger zur Verminderung des Widerstandes als zur Verunreinigung der Schmelze durch Zerfallen der ausgelaugten Kohle bei. Von der Untauglichkeit von Elektroden, welche, aus Thonerde und Kohle hergestellt, von F. Fischer anfangs empfohlen wurden, hat sich derselbe später auch überzeugen müssen. Er fand den Widerstand derselben so gross, dass damit der theoretisch zweifellos richtige Vortheil mehr als ausgeglichen wurde.

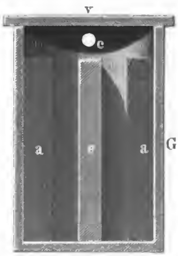
Ein sehr einfacher Apparat für Vorlesungsversuche wurde von v. Gorup-Besanez (dessen Lehrbuch, Anorg. Chemie 1871 S. 517) vorgeschlagen: „Man spannt einen sogenannten kölnischen Pfeifenkopf (Figur 21) in einen Halter, füllt den Kopf mit Chlormagnesium-Chlorkalium, schmilzt dieses und bringt nun in selben durch das Pfeifenrohr eine Stricknadel, die mit dem einen Poldrahte in Verbindung steht, während man den anderen Pol, aus einer Kokesspitze bestehend, durch die Mündung des Kopfes in das geschmolzene Chlorür einsenkt. Nach dem Erkalten findet man kleine Magnesiumkügelchen in die Salzmasse



21

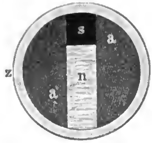
eingesprengt, der grösste Theil des Magnesiums aber verbrennt bei diesem Experimente".

Apparate, wie sie F. Fischer (Dingler's polyt. Journal Bd. CCXLVI, S. 28) im Jahre 1882 zur elektrolytischen Zersetzung von Carnellit vorschlug, gestatten keine vortheilhafte Gewinnung von Magnesium. Figur 22: In einem langen Gefässe *G* aus Graphit oder Magnesia, welches an beiden Längsseiten die positiven Kohlenplatten *a*, in der Mitte den negativen Pol *e* enthält, soll das Chlormagnesium des Carnollits durch eine kräftige Elektricitätsquelle zersetzt und die Wiedervereinigung des Chlors mit dem Magnesium durch Einleiten von reducirendem Gase bei *c* verhindert werden. Das Gasgemisch würde dann durch die Fugen zwischen Tiegel und Deckel *r*, und durch ein Rohr am entgegengesetzten Ende der Zelle entweichen. Einen ununterbrochenen Betrieb glaubte F. Fischer dadurch einrichten zu können, dass er das geschmolzene Doppelsalz langsam durch Porzellanrohre *z* fliessen liess, welche, hintereinandergeschaltet, in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Die Elektroden (Figur 23) sollen durch halbrunde Kohlenplatten *a*, zwischen denen das Salz *u* dem Gasstrome *s* entgegenfliesst, gebildet werden.



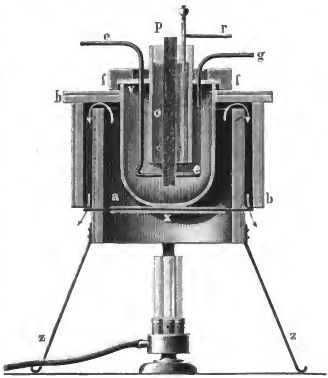

22

In beiden Apparaten würde der grösste Theil des abgeschiedenen Magnesiums schon beim Aufsteigen der Chlorblasen an die Oberfläche verbrennen, ehe die schützende Wirkung des reducirenden Gases zur Geltung kommen könnte. Fischer hat diese Apparate auch sehr bald durch eine andere weit praktischere Vorrichtung ersetzt. Er berichtet darüber (Wagner-Fischer, Jahresbericht 1884 S. 1317) wie folgt:



23

„Um den allmählich zur Hellrothgluth gebrachten Porzellantiegel (aus der kgl. Porzellan-Manufactur in Berlin) möglichst gleichmässig zu erhitzen, benutzte ich zwei aus Eisenblech hergestellte, innen mit Asbestpappe ausgekleidete, 13 und 17 cm weite Ringe *a* und *b* (Figur 24), welche unten durch drei starke Drähte verbunden waren und auf drei Füssen *z* ruhten. Der auf der unteren Seite ebenfalls mit Asbestpappe bekleidete Deckel *d* hatte eine Oeffnung, in welche der Tiegel bequem passte, wenn derselbe auf dem mit einem Pfeifenthonrohre *x* umgebenen, dicken Eisendrahte ruhte. Bei untergesetztem Dreibrenner umspülten daher die heissen Gase den Tiegel gleichmässig, da sie durch den äusseren Ring *b* gezwungen waren, in der Pfeilrichtung wieder nach unten zu gehen. Wenn des Doppelsalz geschmolzen war, wurde eine runde Asbestplatte *v* aufgelegt und durch einen schweren gusseisernen Ring *f* fest auf den Tiegelrand gedrückt. Die Asbestplatte enthielt ein Thonrohr *o* (aus einem galvanischen Elemente mit abgesprengtem Boden), in welches seitlich einige Löcher gebohrt waren. In dem Thonrohre war mit Hilfe von Asbestplatten die als positive Elektrode dienende Kohle, sowie das mit seitlichem Ansatze *r* versehene Rohr zur Abführung des Chlors befestigt. Diese Form des Rohres wurde so gewählt, um etwaige Verstopfungen beseitigen und nach Abheben des aufgesetzten Stopfens mit einem Streifen Lackmuspapier sich von der Chlorentwicklung überzeugen zu können. Als negativer Pol diente ein



24

5 mm dicker Eisendraht *e*, dessen unteres Ende die Kohle ringförmig umgab. Durch Rohr *g* wurde sehr langsam reducirendes oder indifferentes Gas geleitet, welches durch Chlorcalcium getrocknet war und mit dem Chlor durch Rohr *r* entwich. Bei Verwendung von Leuchtgas werden natürlich Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe durch das Chlor zersetzt.

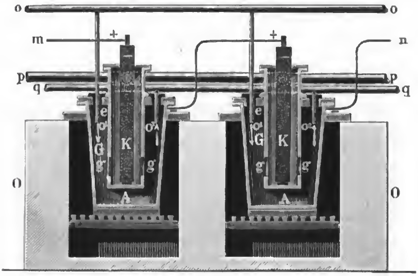
Zur Erzeugung der Elektricität diente eine einpferdige Gaskraftmaschine von Gebrüder Körting in Hannover, welche eine Dynamomaschine von Uppenborn & Gackenholz trieb; letztere gab bei 9 bis 10 Volt Spannung etwa 50 Ampère. Bei Verwendung eines Tiegels wurden im Durchschnitte 35, bei zwei hintereinandergeschalteten Tiegeln von 22 bis 25, zusammen also 44 bis 50 Ampère nutzbar gemacht, somit stündlich bis 10 g Magnesium ausgeschieden, das sich schwammförmig auf der negativen Elektrode ansetzt, bei Hellrothgluth aber zu Kugeln bis zu Nussgrösse zusammenschmilzt, welche langsam an die Oberfläche steigen. Statt des eisernen Ringes *e* kann man als negative Elektrode auch eine Kohlenplatte verwenden, von welcher sich die Magnesiumkugeln noch leichter lösen als von dem eisernen Ringe.

In dieser Weise ausgeführt, eignet sich die Herstellung des Magnesiums auch zu einem Vorlesungsversuche“.

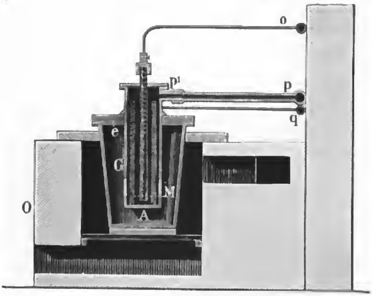
So bequem sich die Darstellung des Magnesiums in Fischer's Apparate ausführen lässt, so leidet doch das Zersetzungsgefäss an dem Uebelstande grosser Zerbrechlichkeit. Verfasser hat dagegen mit dem von Troost angegebenen Apparate (S. 10), unter Hinweglassung des das Porzellanrohr umgebenden Eisenblechcylinders, sehr gute Resultate erhalten. Wird dieser Apparat ganz nach dem Wortlaut der Troostschen Beschreibung zusammengestellt, so bildet der Tiegel von Beginn der Stromentwicklung an in Gemeinschaft mit dem eingesenkten Eisendrahte oder -stabe den negativen Pol, und ist es daher ganz unverständlich, wie der in den Figuren 25, 26 und 27 dargestellte, im Oktober 1883 von Graetzel zum Patent angemeldete Apparat besonders vor den scharfen Augen des deutschen Patentamtes seine Prüfung als Neuerung resp. Erfindung hat bestehen können. Die Patentbeschreibung lautet wörtlich:

„Die vorliegenden Neuerungen an den Apparaten zur fabrikmässigen Darstellung von Erdalkalimetallen auf dem Wege der Elektrolyse aus den betreffenden Chlor- und Fluorverbindungen unter Beihilfe eines reducirenden Gasstromes bestehen einestheils in der Verwendung der Schmelzgefässe als negative Elektroden und anderseits in der Isolirung beider Elektroden in solcher Weise, dass das an der positiven Elektrode entwickelte Chlor isolirt vom reducirenden Gase abgeführt werden kann. Als Elektricitätsquelle dient eine Dynamomaschine“.

Beistehende Abbildungen zeigen, Figuren 25 und 26 im Längs- bezw. Querschnitt, den Apparat, wie er zur Darstellung von Magnesium benutzt



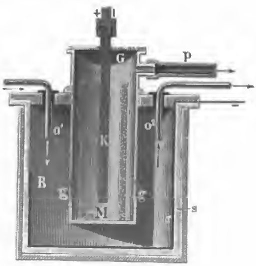

25




26




27




28

wird, Figur 28 im Längsschnitt, den Apparat für die Darstellung von Aluminium; Figur 27 ist eine Ansicht des Einsatzes *G*.

In dem Ofen *O* sind, je nach der Stärke der Dynamomaschine, zwei bis fünf Schmelzgefässe *A*, welche gleichzeitig auch als Zersetzungsgefässe dienen, hinter oder neben einander angeordnet, und zwar jedes in einem besonderem Heerde. Die Gefässe *A*, welche be-

liebiger Form sein können, am zweckmässigsten jedoch tiegelförmig gestaltet sind, bestehen aus Metall (für Aluminium aus Kupfer, Eisen, Stahl; für Magnesium insbesondere aus schmiedbarem Gussstahl) und bilden die negative Elektrode. Sie stehen auf einer in der Mitte eines Rostes angebrachten Chamotteplatte; der Heerd wird oben nach dem Einsetzen des Gefässes mittels einer aus zwei Hälften bestehenden Chamotteplatte geschlossen.

Jedes Schmelzgefäss ist mit einem Deckel *ee* aus gleichem Metalle verschlossen, das reducierende Gas gelangt von der gemeinsamen Hauptleitung *o* durch das Rohr $o'$ in das Schmelzgefäss und durch das Rohr $o^2$ zurück in die Ableitung *q*.

Um beide Elektroden zu isoliren und das an *K* entwickelte Chlor sowie das isolirende Gas getrennt von einander zu erhalten, ist die Kohlenelektrode in einem besonderen Gefässe oder Einsatze *G* eingeschlossen und mit demselben durch eine Oeffnung im Deckel *e* in das Schmelzgefässe *A* eingehängt. Das Gefässe *G* besteht aus Chamotte, Porzellan oder anderem feuerfesten die Elektricität nichtleitenden Materiale und besitzt vortheilhaft cylindrische Form. Es ist oben mittels eines die Kohlenelektrode durchlassenden Deckels geschlossen und hat unten an der Seite oder am Boden Oeffnungen *g* zum ungehinderten Zutritt der Schmelze zur Kohlenelektrode. Das entwickelte Chlor tritt durch die seitlich oben angebrachte Leitung $p'$ in die allen Tiegeln gemeinsame Chlorableitung *p*. — Die Verbindung mehrerer Schmelzgefässe zu einer Batterie erfolgt in der bekannten und in der Zeichnung angedeuteten Weise; *m* und *n* sind die Verbindungen mit der Dynamomaschine.

Für die Darstellung von Aluminium kann der beschriebene Apparat insofern eine Modification erfahren, als das Aluminium sich entweder an der negativen Elektrode niederzuschlagen oder auf dem Boden des Schmelzgefässes abzulagern pflegt, sodass es vortheilhaft ist, als negative Elektrode nur Einsätze aus Metall und besonders aus Aluminium zu benutzen. Man stellt daher, Figur 28, das eigentliche Schmelzgefäss *s* aus Porzellan, Steingut oder ähnlichem feuerfesten Materiale her und schützt es durch einen äusseren Metallmantel vor der directen Flammenberührung. *r* ist der mit dem negativen Pole der Dynamomaschine verbundene Metalleinsatz. Man kann auch den Einsatz in ein Schmelzgefäss aus Graphit setzen unter Weglassung des Metallmantels, oder man setzt den Einsatz in ein Gefäss aus anderem Metalle, welches der angewendeten Hitze zu widerstehen vermag.

Behufs Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des Apparates, sowie zur Wiederanreicherung des sich erschöpfenden Schmelz-

bades werden im Einsatz *G* neben der Kohlenelektrode und völlig unabhängig von derselben Platten oder Stangen *M* eingesetzt, welche aus einer Mischung äquivalenter Mengen von Thonerde und Kohle für Aluminium, und von Magnesia und Kohle für Magnesium bestehen. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Erdmetalloxydes, dessen Metall sich mit dem Chlor verbindet und in die Schmelze tritt.

Patentansprüche: 1) Ein Apparat zur fabrikmässigen Darstellung der Metalle der Erden aus ihren wasserfreien Chlor- und Fluorverbindungen, bestehend aus einem geschlossenen und als negative Elektrode dienenden Schmelzgefässe *A* aus Metall mit Ein- und Auslass für reducirendes Gas, in Combination mit dem die positive Elektrode *k* umgebenden und an den Seiten oder am Boden mit Oeffnungen versehenen Gefässe *G* aus nichtleitendem feuerfesten Materiale zur Isolirung der Elektroden und zur gesonderten Abführung des entwickelten Halogens. — 2) Bei der fabrikmässigen Darstellung von Aluminium in beschriebener Weise die Anwendung von Metalleinsätzen, besonders aus Aluminium, als negative Elektrode, wie mit Bezug auf Figur 28 beschrieben. — 3) Zur Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des unter 1 beschriebenen Apparates, sowie zur Wiederanreicherung des sich erschöpfenden Schmelzbades die Anwendung von aus äquivalenten von Thonerde und Kohle bezw. von Magnesia und Kohle bestehenden und innerhalb des Gefässes *G* unabhängig von der Elektrode angeordneten Platten oder Stäben *M*, vergl. Figur 26 und 28.

Das einzige wirklich Neue des ganzen Patentes ist das Einsetzen von Platten oder Stangen aus Magnesia und Kohle für Magnesium resp. Thonerde und Kohle für Aluminium in die Zersetzungszellen, und diese Neuerung hat sich absolut nicht bewährt, ist auch in der Aluminium- und Magnesiumfabrik Bremen noch zu der Zeit, da Graetzel dieselbe leitete, als mindestens überflüssig aufgegeben. Von der ganzen Erfindung bleibt also nur noch die Combination von F. Fischer's Vorschlage, durch Ueberleiten von reducirendem Gase über die Carnallitschmelze das Verbrennen des abgeschiedenen Magnesiums zu verhüten mit dem seit 1856 bekannten Apparate von Troost (S. 10). Aber auch das Ueberleiten von reducirendem Gase kann man sich ersparen. Bei richtiger Stromdichte bleibt fast alles Magnesium an der eingetauchten Elektrode und an den Tiegelwandungen haften, vorausgesetzt, man hatte die Schmelze vor dem Einschalten in den Stromkreis genügend lange und genügend hoch erhitzt, um die letzten Reste Wasser auszutreiben, welche sehr hartnäckig zurückgehalten werden. Deswegen würde also ein Durchleiten von Gas nicht erforderlich sein. Stehen aber die Tiegel

bis nahe an den Rand im Feuer, so wird man, wenn kein reducirendes Gas vorhanden, bald die unangenehme Wahrnehmung machen, dass die Tiegelwandung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels stark angegriffen wird. Dieser Uebelstand lässt sich jedoch sehr leicht durch eine vom Verfasser angewandte und erprobte Modification des Troost'schen Apparates beseitigen. Man versieht das Gefäss zu diesem Zwecke mit einem etwa 50 bis 60 mm unterhalb des oberen Randes befestigten Flansche (Figur 29), durch welchen dasselbe, mit seinem unteren Theile in einer Feuerung hängend, gehalten wird. Freier Zutritt von Luft bewirkt genügende Kühlung des oberen Tiegelstückes, um die Bildung saurer Dämpfe und die schnelle Corrosion des Gefässes auf ein Minimum zu reduciren.



29

Bei einer Stromdichte von etwa 1 Ampère auf 10 □cm Kathodenfläche und 1 Ampère auf 1 □cm eintauchender Anoden- (Kohlen-) Oberfläche werden ca. 8 Volt Spannung gebraucht, welche sich durch Vergrösserung der Anodenfläche bis auf 6 Volt reduciren lässt, sodass man per Pferdekraft und Stunde auf 0,0336 bis 0,0472 kg Magnesium rechnen kann. Die Kathodenoberfläche noch zu vergrössern empfiehlt sich nicht, da sich das Metall dann nicht mehr so schnell zu grösseren Kugeln vereinigt, wie bei der oben angegebenen Stromdichte.

Zum Ueberfluss möge hier noch der Auszug aus der Beschreibung eines Apparates folgen, welchen sich Napier im Jahre 1844 in England patentiren liess (Houston in Franklin Inst. Journal vol. CXXV, p. 376). Der Apparat war zwar ursprünglich für die Abscheidung von Kupfer bestimmt, aber wir finden auch hier schon die wesentlichsten, in Graetzel's wie in verschiedenen Patenten wieder auftauchenden Elemente in Combination vertreten.

Napier benutzt einen grossen Tiegel oder ein anderes passendes Gefäss aus leitungsfähigem Material, dessen Innenseite mit Ausnahme des Bodens mit einer Auskleidung von Thon versehen wird. In diesem Tiegel soll das möglichst von Schwefel befreite geröstete Kupfererz mit den gebräuchlichen Flussmitteln geschmolzen und der Wirkung eines galvanischen Stromes ausgesetzt werden, derart, dass der Tiegel selbst zur Kathode gemacht wird, und ein eiserner Stab, welcher an seinem unteren Ende mit einer Platte verbunden ist, die Anode bildet. Es erhellt hieraus, dass schon 1844 zur Darstellung von Metallen ein Apparat patentirt wurde (s. Graetzel's Patentanspruch 1, S. 35), bestehend aus einem als negative Elektrode dienenden Schmelz-

gefässe aus die Elektricität leitendem Materiale in Combination mit einem die positive Elektrode umgebenden und am Boden offenen Gefässe aus nichtleidendem feuerfesten Materiale zur Isolirung der Elektroden und zur gesonderten Abführung des Anions. Jedenfalls braucht sich niemand heute zu scheuen, in einem nach dieser Vorschrift construirten Apparate Magnesium oder irgend ein anderes Metall elektrolytisch niederzuschlagen.

Die Ausführung des Verfahrens von Knöfler und Ledderboge (D.R.-P. Nr. 49329, 6. Febr. 1889), welche ein Gemisch von Kohle und Magnesia in Stabform durch Einschalten in einen Stromkreis nach Art der Anordnung der Kohlen der Bogenlichtlampen in Kohlenoxyd und Magnesium zerlegen und die Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Metall durch Zuleitung von reducirendem Gase oder durch Erzeugung eines luftleeren Raumes verhüten wollen, lässt sich vielleicht ermöglichen, doch muss man dabei auf jeden finanziellen Vortheil von vornherein Verzicht leisten. Die erforderliche bedeutende elektromotorische Kraft, der hohe Preis des Magnesiums in einigermaassen reiner Magnesia gegenüber den Carnallitpreisen, der Umstand, dass Magnesium schon bei niedrigeren Temperaturen als derjenigen der Zersetzung des Oxyds flüchtig und dass in Folge dessen eine erfolgreiche Condensation der Metalldämpfe aus ihrer Mischung mit stark erhitztem Kohlenoxyd- und anderen Gasen sehr schwierig ist, sind Gründe genug, diesem Verfahren jede praktische Bedeutung abzusprechen.

## 2. Barium, Calcium und Strontium.

Die Abscheidung dieser drei Erdalkalimetalle aus ihren Oxyden oder Halogensalzen ist im Vergleich mit derjenigen der Alkalimetalle und des Magnesiums mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft und trotz einiger kürzlich genommenen Patente nur in verhältnissmässig sehr kleinem Maassstabe ausführbar. Es war wiederum Davy, welchem die elektrolytische Zerlegung der alkalischen Erden zuerst gelang (Philos. Transact. 1808). Er formte die feuchten Hydrate für sich oder mit Quecksilberoxyd gemischt zu kleinen Schalen, setzte dieselben auf Platinbleche, welche gleichzeitig als positive Pole dienten, und liess die negativen Pole in Quecksilber endigen, welches er in die aus den Hydraten geformten Schälchen gegossen hatte. Es bildeten sich Amalgame, aus denen er das Quecksilber durch Erhitzen ausgetrieben haben will. Nach späteren Untersuchungen scheint Davy jedoch noch kein reines (quecksilber- und siliciumfreies) Metall in Händen gehabt zu haben. Erst

Bunsen und Matthiessen gelang es, durch Zersetzung der Chloride die Erdalkalimetalle in reinem Zustande darzustellen. Es war in Bunsen's Laboratorium lange vergeblich versucht, auch die Chloride dieser Metalle in dem zur Elektrolyse des Magnesiums so bewährt befundenen Apparate zu zersetzen, bis Bunsen bei Gelegenheit seiner Versuche über Chrommetall im Jahre 1854 die Ursache des bisherigen Misserfolges erkannte. Er stellte damals (Poggendorff's Annalen Bd. XCI S. 619) folgende bemerkenswerthen Sätze auf, welche sich als die Grundbedingungen für das Gelingen einer grossen Anzahl elektrolytischer Zersetzungen erwiesen:

„Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. das Verhältniss der Stromstärke zur Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. . . . . Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengtheile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten".

In derselben Abhandlung weist Bunsen schon darauf hin, dass bei genügender Stromdichtigkeit auch die Abscheidung des Calciums und Bariums aus den mit Salzsäure angesäuerten kochend heissen concentrirten Lösungen ihrer Chloride möglich sei. Er benutzte als negativen Pol einen amalgamirten Platindraht, welcher in die zu zersetzende Masse eintauchte. Letztere befand sich in einer Thonzelle und diese wiederum stand in einem theilweise mit Salzsäure angefüllten, in einen Porzellantiegel eingesetzten und im Wasserbade heiss gehaltenen Kohlentiegel, welcher gleichzeitig als Zersetzungszelle und als positiver Pol diente. Bei der Zersetzung des Calciumchlorides stellten sich jedoch Schwierigkeiten ein, indem sich der Pol schon nach wenigen Minuten mit einer Kruste Kalkerde überzog, die den Strom unterbrach. Es war daher nöthig, den Platindraht herauszunehmen, die rasch getrocknete Amalgamkruste zu entfernen und von neuem zu amalgamiren.

Bariumamalgam liess sich, bei Anwendung eines mit schwach salzsaurem Wasser angerührten Breies von krystallisirtem Bariumchlorid bei 100° C. leicht in 1 g schweren Mengen erhalten.

Zu diesen Zersetzungen war eine Stromdichte von annähernd 1 Ampère pro □mm eintauchender Kathodenfläche erforderlich.

Auf diesen Erfahrungen fussend gelang es Matthiessen in Bunsen's Laboratorium im Jahre 1855 aus den geschmolzenen Chloriden die Metalle der Erdalkalien direct in reinem Zustande darzustellen. „Allein", schreibt er, „so leicht diese Reduction ist, so schwierig ist es das reducirte Metall in zusammenhängenden Stücken zu erhalten und von der ge-

schmolzenen Masse zu trennen. Die abgeschiedenen Metalle steigen nämlich meistens, vermöge ihres geringen specifischen Gewichts an die Oberfläche empor, ehe sie zu Kügelchen von erheblicher Grösse angewachsen sind und verbrennen dann so schnell, dass es zur Unmöglichkeit wird, sie zu sammeln. Versucht man es, das Polende mit einer glockenartigen Vorrichtung von Glas oder gebranntem Thón zu überdachen, um das Metall darin aufzufangen, so reducirt es eine kleine Menge Silicium, welches in Gestalt eines schwarzen Pulvers sich ausscheidet und das Zusammenfliessen des Metalles zu einem Regulus verhindert".

Er schlug drei Wege ein um diesen Uebelständen zu begegnen. Der erste Weg, durch den man indessen nur ein sehr unreines Metall, oder richtiger eine Legirung desselben erhält, besteht darin, dass man als negativen Pol einen Platindraht anwendet. Das Erdmetall legirt sich dann mit etwas Platin und erlangt dadurch ein so grosses specifisches Gewicht, dass es in dem geschmolzenen Chloride untersinkt und nach dem Erkalten und Zerschlagen der Masse in Gestalt von grossen Körnern ausgelesen werden kann.

Ein zweiter Weg ist der, dass man zwei Chloride in einem einfachen Atomverhältnisse zusammen schmilzt und dadurch ein so leichtflüssiges Doppelchlorid erzeugt, dass sich leichtflüchtige Metalle wie Kalium, Natrium, ohne zu verdampfen, darin ausscheiden können. Regulirt man die Temperatur in der Weise, dass sich nur um den negativen Pol eine erstarrte Kruste an der Oberfläche der geschmolzenen Flüssigkeit bildet, so findet man diese nach dem völligen Erkalten mit Metallkörnern durchzogen, die sich leicht auslesen lassen, wenn man den erkalteten Inhalt des kleinen Porzellantiegels, worin die Schmelzung geschah, unter Steinöl mit einem Pistill in der Reibschale zerdrückt, wobei das Metall in kleinen Blechen oder Blättchen zwischen der pulverisirten Masse sichtbar wird.

Der dritte Weg gründet sich darauf, dass man die Abscheidung des Metalles unmittelbar unter der Oberfläche der geschmolzenen Chloride durch einen aus zugespitztem Eisendrahte bestehenden Pol vornimmt, wodurch das Metall, auf der Oberfläche schwimmend und, an der Eisendrahtspitze durch Adhäsion haftend, abgesetzt wird. Bei dieser Methode wird das frei gewordene Metall durch eine dünne, es firnissartig überziehende Schicht geschmolzenen Chlorides, vor der Oxydation so weit geschützt, dass es sich zu Senfkorngrösse ansammeln kann.

Calcium. Eine Darstellungsweise, die im höchsten Grade unsicher ist, die aber, wenn sie gelingt Calciumstücke von mehr als Erbsengrösse

geben kann, besteht aus Folgendem: Man schmilzt ein Gemisch von zwei Atomgewichten Chlorcalcium mit einem Atomgewichte Chlorstrontium und Salmiak bis zur Verflüchtigung des letzteren in einem hessischen Tiegel, stellt einen als positiven Pol dienenden Eisencylinder in die geschmolzene Masse und senkt in denselben eine vorher glühend gemachte, fingerlange enge Thonzelle, die ebenfalls mit derselben geschmolzenen Mischung angefüllt wird und zur Aufnahme eines als negativen Pol dienenden stricknadeldicken Eisendrahtes oder Kohlenstabes dient. Wenn die geschmolzenen Chlorverbindungen in der Zelle ungefähr $^1/_2$ bis 1 Zoll höher stehen, als im äusseren Tiegel, so kann man das Feuer leicht so reguliren, dass sich nur in der Thonzelle eine feste Kruste an der Oberfläche bildet, unter welcher sich das abgeschiedene Metall ansammelt, ohne mit der Thonzelle in Berührung zu kommen. Lässt man, wie es bei fast allen seinen Versuchen geschah, einen Strom von 6 Kohle-Zink-Elementen $^1/_2$-1 Stunde lang wirken, so erhält man eine grosse Menge reducirtes Calcium. Allein es haben sich nur einmal ein Paar erbsengrosse geschmolzene Stücke bei diesem Verfahren gebildet. Fast immer war das Metall an einzelnen Stellen der erkalteten und zerschlagenen Chloridmischung in der Gestalt eines feinen Pulvers gleichsam eingesprengt.

Einfacher und sicherer erhält man das Calcium in kleinen geschmolzenen Kugeln, wenn man den Strom in einem kleinen zwischen Kohlen oder über der Spirituslampe erhitzten Porzellantiegel, wie er zum Glühen der Niederschläge benutzt wird, von einem möglichst grossen Kohlenpole durch die Mischung in einen nur 2 Linien langen eisernen Claviersaitendraht (Nr. 6) der durch einen stärkeren bis an die Oberfläche reichenden Draht mit dem negativen Pole verbunden ist, gehen und um den Draht herum sich eine kleine Kruste an der Oberfläche bilden lässt. Man kann den Draht von Zeit zu Zeit (alle 3 Minuten) herausziehen und Kruste und Metall in einer Reibschale abdrücken.

In ähnlicher Weise erhält man das Metall, wenn man die Oberfläche der geschmolzenen Chloridmasse nur 1-2 Minuten lang mit der Drahtspitze eben berührt, so dass um dieselbe eine durch den Strom selbst bewirkte Glüherscheinung eintritt.

Man kann auch die Drahtspitze in einzelnen Intervallen eintauchen und wieder bis zum Erscheinen eines kleinen elektrischen Flammbogens an die Oberfläche emporziehen, wodurch abwechselnd eine Abkühlung und starke Erhitzung bewirkt wird, die das Zusammenschmelzen des pulverförmig ausgeschiedenen Metalles befördert.

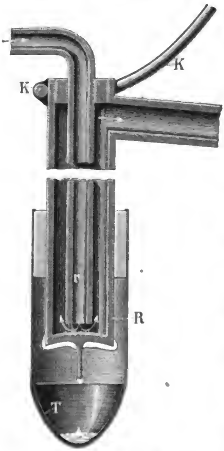
Calcium wird aus seiner Chlor-Verbindung durch Natrium und Kalium nicht reducirt. Schmilzt man ein Atom Chlorcalcium mit zwei

Atomen Chlornatrium oder gleiche Atome Chlorcalcium und Chlorkalium mit Salmiak zusammen so erhält man ein Doppelchlorür, welches noch unter der Temperatur, bei welcher Natrium oder Kalium flüchtig, schmilzt. Zersetzt man diese bis zur starken Rothgluth erhitzte Masse mit einem Kohlenpole und einer Eisendrahtspitze, so sieht man von der Drahtspitze, welche nur wenig unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintaucht, eine Menge erheblich grosser Natrium-Kugeln aufsteigen, die auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse fortrollen und langsam verbrennen. Gelingt es, ein solches Kügelchen aufzufischen, so findet man darin kaum eine Spur von Calcium enthalten.

Matthiessen glaubt, dass, wenn es erreichbar wäre, ohne Schmelzung einer auf der Oberfläche der Schmelze von $2\,CaCl_2 + SrCl_2$ sich bildenden Kruste, dem unteren Theile eine sehr hohe Temperatur zu ertheilen und dadurch ein Zusammenschmelzen des Calciums zu einem grösseren Regulus zu bewirken, so würde diese Methode jeder anderen vorzuziehen sein. Die Bedingung der partiellen höheren Erhitzung eines Zersetzungsgefässes ist leicht zu erfüllen. Man braucht nur einen Tiegel zu benutzen, wie ich ihn zur Gewinnung von Magnesium angegeben habe (S. 36); aber das Zusammenschmelzen des Calciums zu einem Regulus wird dadurch noch nicht erreicht. Weniger schwierig scheint die Darstellung des Strontiums nach Matthiessen's Angaben zu sein (Liebig-Kopp's Jahresbericht 1855 S. 323 nach Quarterly Journal of the Chem. Soc. London VIII p. 107): Ein kleiner Tiegel und eine darin befindliche Thonzelle werden mit wasserfreiem Chlorstrontium, welchem etwas Chlorammonium zugemischt ist, gefüllt, so dass die geschmolzene Masse in der Thonzelle höher steht, als im Tiegel. Die Thonzelle ist von einem, als positives Polende dienenden Cylinder von Eisen umgeben, und in die Thonzelle taucht ein kurzer und sehr dünner Eisendraht, welcher an einem dickeren befestigt ist und sammt diesem, bis auf das untere hervorragende kurze Stück, von einer irdenen Pfeifenröhre umgeben ist. Wird die Temperatur so regulirt, dass die in der Thonzelle enthaltene Masse oberflächlich eine erstarrte Kruste bildet, so scheidet sich das Strontium in Stücken bis zu 0,5 g unter derselben ab, ohne mit den Seitenwänden der Thonzelle in Berührung zu kommen. Das Barium lässt sich auf diese Art nicht in grösseren Massen, sondern nur als fein zertheiltes Pulver erhalten. Die Angabe in Gmelin-Kraut's Lehrbuch der anorgan. Chemie (Bd. II S. 255), dass Matthiessen bei der Elektrolyse geschmolzenen Chlorbariums, am eisernen Pole haftend, senfkorngrosse Metallkugeln erhalten habe, beruht wohl auf einem Irrthume. Die angegebenen Quellen (Liebig's Annalen Bd. XCIII S. 277 und

Liebig-Kopp's Jahresbericht 1855 S. 320) enthalten keine derartige Behauptung.

Speciell für die Darstellung von Strontium empfiehlt Hiller den unter Lithium beschriebenen Apparat (S. 11). So gut sich derselbe für Lithium bewährt hat, so wenig brauchbar ist er, wenn es sich um die Herstellung einigermaassen greifbarer Mengen Strontiums handelt. Man wird in den meisten Fällen beim Zerschlagen des Tiegels enttäuscht sein, zu finden, dass der bei weitem grösste Theil des am negativen Pole abgeschiedenen Metalles zu Boden gesunken und dort die Tiegelwandungen zu Silicium und Aluminium reducirt hat oder auch, fortgerissen durch die in Folge der erforderlichen grossen Stromdichte in der Schmelze entstehenden Strömung, am positiven Pole wieder verbrannt ist. Diesen Uebelständen zu begegnen, gab ich der Kathode folgende Form (Figur 30): In ein weites, mit nach innen gewölbtem Boden versehenes, Eisenrohr *R* ist ein engeres Rohr *r*, bis fast auf den Boden reichend eingeführt. Letzteres dient zur Zuführung von kaltem Wasser, welches, erwärmt, durch das Rohr *S* abfliessen kann. An der Aussenseite des Bodens ist mitten ein eiserner Stift angebracht, dessen Dimensionen so gewählt werden müssen, dass er durch den zur Verfügung stehenden elektrischen Strom beim Eintauchen in das geschmolzene Salz sehr lebhaft zum Glühen, also auf eine höhere Temperatur erhitzt wird, als die Schmelze selbst. Man senkt das Rohr *R* nur etwa 3 bis 5 mm in die Schmelze ein. Sorgt man dafür, dass schon vor dem Eintauchen und während der ganzen Operation durch *r* Wasser zugeführt wird, so überzieht sich der Boden des Rohres mit einer nichtleitenden Kruste erkalteten Salzes und die ganze Strommenge concentrirt sich auf den dünnen Stift. Das von demselben abtropfende Metall fällt in den eisernen Tiegel *T*, welcher, isolirt von dem Rohre *R*, unter dem Boden desselben hängt. Der Kupferdraht *K*, welcher an das obere Ende des Rohres *R* angelöthet ist, vermittelt die Verbindung mit der Stromquelle.



**30** (½ nat. Gr.)

Die Schwierigkeit der Gewinnung der Erdalkalimetalle liegt vorwiegend in ihrer Schwerschmelzbarkeit. Die Temperatur, bei welcher

ihre Chloride und andere Halogensalze verflüssigt werden und unbeschadet dem Materiale des Schmelzgefässes im Flusse erhalten werden können, liegt unter dem Schmelzpunkte der Metalle selbst. Es ist daher nothwendig die Kathode durch Anwendung einer grossen Stromdichte auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Dadurch wird nun allerdings erreicht, dass die Dichtigkeit des ausgeschiedenen Metalls momentan eine geringere ist, als die der kälteren Schmelze, und scheint ein Apparat wie er zuerst von Hiller (vergl. Figur 3 auf S. 11) angegeben wurde, im ersten Augenblicke als ganz geeignet. Sobald sich aber grössere Mengen Metalles an dem dünnen Pole abgeschieden und damit zur Vergrösserung der Oberfläche der Kathode beigetragen haben, ist eine Abkühlung der letzteren die nächste Folge. Das Metall selbst wird dadurch schwerer, und noch ehe es wieder erstarren kann, ist seine Dichtigkeit so gross geworden, dass es von dem Pole abtropft und in der Schmelze unterzusinken bestrebt ist. Das Verbrennen des anfangs abgeschiedenen stark erhitzten leichten Metalles zu verhindern, ist der Zweck des concaven Bodens des Rohres *R* (Figur 30). Die durch Kühlung erreichte Inkrustirung und daraus resultirende Isolation des in die Schmelze eintauchenden Rohrtheiles soll zur Verkleinerung der leitenden Oberfläche der eintauchenden Kathode beitragen. Es handelt sich nun darum, das von dem Eisenstifte abtropfende Metall möglichst schnell aus dem Bereiche der in Folge der grossen Stromdichte zwischen den Polen herrschenden sehr starken Strömung zu entfernen. Diesen Zweck erfüllt der in geringer Entfernung untergehängte Tiegel *T*. Die Strömung wird dadurch aus der Richtung der Schwerkraft abgelenkt. Bei Anwendung einer derartigen Kathode gelingt es, auch Barium in zusammengeschmolzenen Stücken zu erhalten; doch ist die erforderliche Stromdichte eine sehr hohe.

Die in Figur 30 gewählten Dimensionen innehaltend, genügt für Ca und Sr eine Stromstärke von .15 bis 20 Ampère, für Ba dagegen sind mindestens 30 Ampère nöthig. In ersterem Falle muss man eine elektromotorische Kraft von nahezu 20 Volt, in letzterem von über 40 Volt aufwenden. Wenn man dann noch hinzurechnet, dass man von Ca etwa 2, von Sr etwa 5, von Ba etwa 1% der theoretisch möglichen Ausbeute zu erhalten im Stande ist, so kann man sich von den Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung dieser Metalle verknüpft sind, einen Begriff machen.

Geradezu als Rückschritt in der Lösung dieser Frage ist A. Feldmann's Verfahren zu bezeichnen (D. R.-P. Nr. 50370). Er setzt den einfachen Halogenverbindungen der alkalischen Erd- und Erdmetalle oder deren Alkalidoppelsalzen ein Oxyd zu, dessen Metall elektropositiver, als

das abzuscheidende Metall ist; auch will er das Oxyd des abzuscheidenden Metalles mit dem Haloidsalz eines oder mehrerer elektropositiverer Metalle zusammenschmelzen und derartige Gemische in geschmolzenem Zustande durch den Strom zersetzen. Das abzuscheidende Metall soll in der Schmelze nur als Oxyd oder nur als Haloidverbindung (bei gleichzeitiger Anwesenheit hinreichender Mengen von Halogensalzen oder Oxyden elektropositiverer Metalle ist überhaupt nur ein Fall denkbar, Verf.), nicht aber gleichzeitig als Oxyd und als Haloidverbindung vorhanden sein.

Das Nachtheilige der Anwesenheit von Oxyden ist bei den bisher beschriebenen Methoden der Elektrolyse geschmolzener Alkali- und Erdalkalihalogensalze zur Genüge erörtert, so dass eine Wiederholung der gegen dieses Verfahren vorliegenden Gründe wohl unterbleiben darf.

---

## III. Erdmetalle.

Die Elektrolyse von Salzen dieser Metallgruppe in wässeriger Lösung oder in Lösungsmitteln, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, liefert stets Oxydhydrate, niemals Metall. Wenn trotz dieser allgemein bekannten Thatsache hin und wieder Erfinder auftauchen, welche behaupten, aus wässerigen Lösungen von Aluminiumsalzen unter geeigneten Bedingungen durch den Strom direct Metall erhalten zu haben, so bin ich durch zahlreiche Versuche in dieser Richtung zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Herren durch irgend welche Zufälligkeiten irregeführt sind. In einigen Fällen kann man mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, dass zwar ein bekanntes Metall aber nicht Aluminium niedergeschlagen wurde, und ist auch in diesen Fällen der Ursprung des in einigen Eigenschaften mit Aluminium oder Aluminiumlegirungen übereinstimmenden Metalles leicht zu entdecken. Ich will es trotzdem nicht unterlassen einige der zum Theil patentirten Vorschläge in kurzem Auszuge folgen zu lassen:

Ueber den ersten Versuch, Aluminium aus wässerigen Lösungen durch Elektrolyse herzustellen bringt das erste Augustheft des Jahres 1854 von Dingler's Journal folgendes Referat mit für den Erfinder nicht eben schmeichelhaften Kritik: „Angebliches Verfahren, das Kupfer auf galvanischem Wege mit Aluminium und Silicium zu überziehen. Um das Aluminium zu erhalten, kochte ich einen Ueberschuss von trocknem Thonerdehydrat in Salzsäure eine Stunde lang, goss dann die klare Flüssigkeit ab, und verdünnte sie mit beiläufig dem Sechstel ihres Volumens Wasser; in diese Flüssigkeit stellte ich ein poröses Thongefäss, welches eine amalgamirte Zinkplatte und mit 12

Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt. Die Zinkplatte wurde dann mit einem gleich grossen Kupferbleche, welches in der Thonerdelösung stand, durch einen Kupferdraht verbunden. Nach einigen Stunden war das Kupferblech mit einem bleifarbigen Ueberzuge von Aluminium versehen, welcher polirt, weiss wie Platin wurde, an der Luft und in Wasser nicht anlief, aber sowohl durch concentrirte, als durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure angegriffen wurde.

In der Wärme und bei Anwendung einer Kupferplatte, welche kleiner war als die Zinkplatte, bildete sich der Ueberzug in sehr kurzer Zeit, manchmal schon in einer halben Minute. — Er entstand auch in Alaunlösung und in essigsaurer Thonerde, desgleichen in der durch Kochen von Pfeifenthon mit Salzsäure dargestellten unreinen salzsauren Thonerde.

Silicium setzte sich in einem ähnlichen Apparate ab aus einer Lösung, die durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kieselerde mit $2\frac{1}{4}$ Th. kohlensaurem Kali und Auflösen von 40 Gran in 1 Unze Wasser bereitet war; wenn ein Paar einer kleinen Smee'schen Batterie in die Kette eingeschaltet wurde, erfolgte die Ablagerung des Siliciums viel schneller. Das abgesetzte Metall war fast silberweiss. George Gore in Birmingham. (Philosophical Magazine, March 1854, p. 227.)

Der Verfasser bemerkt, dass das auf dem Kupferblech abgelagerte Aluminium selbst in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure sich auflöste; das von Herrn Deville dargestellte Aluminium (s. polytechn. Journal Bd. CXXXI S. 270) zeigt aber gegen diese Säuren ein ganz anderes Verhalten. Die Eigenschaften, welche Herr Gore seinem Metalle zuschreibt, sind ungenügend, um es für Aluminium zu erklären; dasselbe gilt von seinem Silicium. Die metallische Schicht, welche sich in beiden Fällen auf dem Kupferbleche absetzte, ist höchst wahrscheinlich nichts als — Zink, welches aus dem schwefelsauren Zinkoxyde reducirt wurde, das sich auf Kosten der verdünnten Schwefelsäure und der Anode (Zinkplatte) im porösen Thongefässe gebildet hatte. J. Nickles. (Journal de Pharmacie, Juin 1854, p. 476.)“

J. Braun (Berlin) will nach seinem D.R.-Patente Nr. 28 760 durch Elektrolyse einer Alaunlösung vom spec. Gew. 1,03 bis 1,07 bei gewöhnlicher Temperatur Aluminium erhalten haben. Die während der Elektrolyse frei werdende Schwefelsäure soll durch Alkali neutralisirt und die Ausscheidung von Thonerde durch Zusatz einer nicht flüchtigen organischen Säure verhindert werden.

Dann tritt A. Walter mit einem Patente (D.R.-P. Nr. 40 626, 10. Juli 1886) hervor, nach welchem die Herstellung von Aluminium auf folgende Weise möglich sein soll: Eine Lösung von Aluminiumnitrat

soll bei geringer Stromdichtigkeit durch einen starken Maschinenstrom unter Anwendung platinirter Kupferbleche derartig zersetzt werden, dass sich Aluminium an der Kathode in pulverförmigem Zustande abscheidet.

Um ungefähr dieselbe Zeit erschien eine Vorschrift von H. Reinbold im Jeweller's Journal, zur Herstellung von Aluminium-Ueberzügen auf anderen Metallen. 50 Th. Alaun $AlK(So_4)_2 + 12 H_2O$ werden in 300 Th. Wasser gelöst und, mit 10 Th. Aluminiumchlorid $Al_2Cl_6$ versetzt und auf 93° C. erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung werden der Lösung noch 39 Th. Kaliumcyanid zugesetzt. Bei Anwendung eines schwachen Stromes und einer Aluminiumplatte als Anode soll sich auf der Kathode ein gut polirbarer Aluminiumniederschlag absetzen. Wenn dieses Verfahren auch nicht vorgeschlagen wurde, einen Weg zur Herstellung von Aluminium anzugeben, so würde doch, wenn es sich wirklich ausführen liesse, damit der Beweis geliefert sein, dass das Metall aus wässerigen Lösungen niedergeschlagen werden kann. Ich kann jedoch auch für diesen speciellen Fall von meiner eingangs aufgestellten Behauptung keine Ausnahme constatiren.

R. de Montgelas schlägt aus einer Aluminiumchloridlösung zuerst das Eisen elektrolytisch nieder und nach Zusatz von Blei-, Zink- oder Zinkoxyd das Aluminium in Gemeinschaft mit dem Metalle des zugesetzten Oxydes. (Engl. Pat. 1886, Nr. 10 607.)

Nach Falk und Schaag werden Aluminiumsalze nicht flüchtiger organischer Säuren in wässriger Lösung mit Cyaniden des Kupfers, Goldes, Silbers, Zinns oder Zinks gemischt, und, nachdem das so erhaltene Bad noch durch Zusatz von Alkali-Nitrat oder -Phosphat leitungsfähiger gemacht ist, durch den Strom die entsprechenden Legirungen abgeschieden.

Burghardt und Twining besitzen eine Anzahl Patente, welche die Herstellung von Aluminium und dessen Legirungen durch Elektrolyse der wässerigen Lösung von Alkalialuminaten zum Gegenstande haben. Nach Zusatz von Cyaniden, eventuell auch anderer Metalloxyd-Alkali-Verbindungen soll sich bei einer Temperatur von ca. 80° C. Aluminium resp. eine seiner Legirungen elektrolytisch fällen lassen.

Nachdem mir Herr Nahnsen persönlich versicherte, dass sich nach seinem mit J. Pfleger genommenen Patente in der That Aluminium herstellen liesse, will ich die Patentbeschreibung hier im Wortlaut folgen lassen, ohne jedoch dadurch zugeben zu wollen, dass meine Zweifel jetzt zerstreut seien:

„Diese Erfindung besteht darin, dass die Abscheidung von Aluminium, Aluminium-Legirungen und Magnesium in cohärenter Form und ohne

Nebenzersetzung vor sich geht, wenn man im Gegensatz zu den bisher üblichen Verfahren den Elektrolyten abkühlt durch geeignete Abkühlmittel und der Erhöhung der Temperatur der wässerigen Lösung der Salze während der Elektrolyse ebenso vorbeugt. So haben wir durch Versuche festgestellt, dass bei einer Temperatur der Salzlösung von + 40° C. die Ausscheidung der Metalle in beträchtlichem Maasse als Oxydhydrate stattfindet. Dagegen wurde z. B. bei einer Temperatur von + 4° C. sämmtliches Metall als solches gewonnen.

In letzterem Falle wurde ausserdem die bei gesteigerter Temperatur stets auftretende sekundäre Wasserstoff-Entwicklung vollständig vermieden. Primäre Wasserstoff-Entwicklung ist durch geeignete Abmessung der Stromdichte zu verhindern.

Die Abkühlung der Lösung ist in der mannigfachsten Weise zu erzielen. Zu dem Ende kann man entweder stark abgekühlte Luft in die zu elektrolysirende Lösung einleiten oder die nöthige niedere Temperatur mittels Kühlschlangen, durch welche geeignete Salzlaugen von niederer Temperatur, z. B. Chlorcalciumlauge, zirkuliren, herbeiführen und erhalten. Zur sicheren Ausführung des Verfahrens sind daneben folgende Punkte als wichtig erkannt worden: Die Lösungen der in Rede stehenden Salze müssen stark und gleichmässig concentrirt sein. Man kann dies auf zwei Weisen erreichen. Entweder man wendet als Elektrode eine mit den Oxydhydraten der betreffenden Metalle getränkte Retortenkohle an; das Tränken der Kohle mit dem Oxydhydrat geschieht durch Einhängen derselben in die Salzlösung der Metalle und nachher in Natronlauge. Oder man lässt, da ausserdem eine stete Bewegung des Elektrolyten sehr vortheilhaft ist, den Elektrolyten durch eine Reihe von Kästen fliessen und schaltet zwischen diesen, in welchen die Elektrolyse vorgenommen wird, andere mit Rührwerk versehene Kästen ein, in welchen die Metalloxydhydrate zugeführt und aufgerührt werden. Die Elektroden sind unlöslich zu wählen, und zwar als negative Elektroden Aluminiumbleche, als positive Elektroden Retortenkohle, ev. in der oben beschriebenen Form. Zur Gewinnung dieser Metalle in Form festhaftender Ueberzüge sind auch Induktionsströme sehr gut geeignet, da dieselben bei geringer Intensität hohe Spannung haben."

Die Elektrolyse geschmolzener Halogensalze dieser Metallgruppe schien seit dem Bekanntwerden von Bunsen's bahnbrechenden elektrometallurgischen Arbeiten am meisten Aussicht auf Erfolg zu haben. Leider sind auf diesem Gebiete alle Hoffnungen als gescheitert anzusehen, so lange man sich die Aufgabe stellt, ein wirklich reines Metall zu isoliren. Es giebt kein Material, welches sich zur Herstellung von Schmelzgefässen

für die Halogenverbindungen eignete und nicht die Schmelze und das Metall während der Dauer der Elektrolyse derartig verunreinigte, dass die werthvollsten Eigenschaften des letzteren ganz wesentliche Einbusse erlitten. Die gewöhnlichen feuerfesten Thon- und Graphittiegel enthalten Silikate, welche durch Berührung mit dem ausgeschiedenen Metalle in Gegenwart von Flussmitteln reducirt werden und das Metall siliciumhaltig machen. Ihre Porosität giebt beim Vorhandensein von Wasserdampf und Kohlensäure in den sie umspülenden Heizgasen zu Oxydbildung in der Schmelze und damit zur Erhöhung des Widerstandes bis zur Stromunterbrechung Veranlassung. Wenn sich hierzu nun noch eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit gegen die schmelzenden Halogenverbindungen (ganz abgesehen von den Fluoriden) dieser Gruppe gesellt, so ist damit die Unbrauchbarkeit dieses Materials mehr als gegnügend begründet.

Porzellangefässen kann man zwar nicht den Vorwurf der Porosität machen, sie vereinigen aber die sonstigen Uebelstände obiger Tiegel mit den beiden Fehlern grosser Zerbrechlichkeit und höheren Preises, und sind nur in sehr beschränkten Dimensionen anwendbar.

Tiegel aus gepresster Kohle sind zu porös, als dass man sie ohne dichte Hülle, mit einer flüssigen Substanz gefüllt, von aussen erhitzen könnte. Ein als Kathode benutzter Kohlenstab oder Tiegel schmilzt scheinbar, so sehr werden die Kohlentheilchen durch das sich in den Poren abscheidende Metall gelockert.

Metalle, welche genügend feuerbeständig sind, von der Schmelze nicht angegriffen werden und sich nicht mit den Metallen dieser Gruppe legiren, giebt es nicht.

Die Reindarstellung dieser Metalle durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze ist daher wegen Mangels eines geeigneten Materials für die Schmelzgefässe und Kathoden absolut ausgeschlossen. Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Klarstellung dieses negativen Resultates viel Fleiss und Arbeitskraft absorbirt hat, und wenn auch die Vorschläge und Behauptungen einer gewissen Sorte von Erfindern hier und da den ruhigsten Beobachter in Harnisch versetzen müssen, so wird der redlichen obschon erfolglosen Arbeit gerade auf diesem Gebiete die Anerkennung nicht fehlen.

Bunsen (Poggendorff's Annalen Bd. XCII S. 648) war ohne Zweifel der erste, welchem die Abscheidung des Metalles durch Elektrolyse zuerst gelang. Er benutzte seinen zur Gewinnung von Magnesium (S. 28) construirten Apparat, in welchem er das leicht schmelzbare Aluminium-Natriumchlorid zersetzte. Da sich das Metall bei der niedrigen

Schmelztemperatur pulverförmig ausschied, so trug er während der Elektrolyse so viel pulverisirtes Kochsalz in die Mischung ein, dass die Temperatur schliesslich bis fast zum Schmelzpunkte des Silbers gesteigert werden konnte. In der nach beendigtem Versuche erkalteten Schmelze fand sich das Metall in grossen regulinischen Kugeln, die durch Eintragen in weissglühend geschmolzenes Kochsalz zu einem Regulus zusammengeschmolzen wurden.

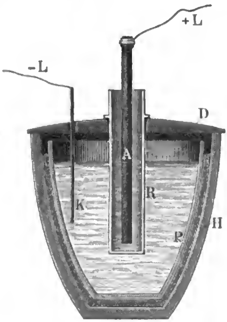
Bunsen's Mittheilung über dieses Verfahren wurde am 9. Juli 1854 an die Redaction von Poggendorff's Annalen abgefertigt. Wenige Wochen später, am 14. August 1854, legte H. St. Claire-Deville der französichen Akademie der Wissenschaften seine Arbeit über Metalle, speciell über Aluminium vor.

Da sich in verschiedene Lehrbücher die Ansicht eingeschlichen hat, als habe Deville Bunsen's Verfahren absichtlich unerwähnt und unberücksichtigt gelassen, so möge der Theil der Abhandlung, welcher auf Deville's Versuche und Erfahrungen mit dem Bunsen'schen Magnesium-Apparate Bezug hat und die Begründung für die Modificationen des Apparates liefert, in möglichst wörtlicher Uebersetzung nach Annales de chim. et phys. (vol. XLIII p. 27) hier folgen:

„Ich habe bis jetzt die Darstellung von Aluminium aus wässeriger Lösung durch den galvanischen Strom für unmöglich gehalten, und würde noch fest an diese Unmöglichkeit glauben, hätten nicht die glänzenden Resultate Bunsen's bei seinen Versuchen über die Darstellung des Bariums, Chroms und Mangans meine Ueberzeugung in's Schwanken gebracht. Indessen muss ich zugestehen, dass mir alle kürzlich veröffentlichten diesbezüglichen Methoden nur negative Resultate gegeben haben.

Jedermann kennt das elegante Verfahren, nach welchem Bunsen durch Zersetzung des Magnesiumchlorüres das Magnesium dargestellt hat. Der berühmte Professor hat einen Weg eröffnet, welcher in den mannigfachsten Richtungen zu interessanten Resultaten führen wird. Indessen kann man nicht daran denken, das Aluminiumchlorid zur elektrolytischen Zersetzung zu verwenden: dasselbe schmilzt nicht, sondern verflüchtigt sich schon bei sehr niedriger Temperatur. Es handelte sich also darum, eine Verbindung ausfindig zu machen, welche einmal schmelzbar sein musste, dabei aber nur Aluminium als allein abscheidbares Element enthalten durfte. Ich habe dieselbe in dem Doppelchloride des Aluminiums und Natriums entdeckt, dessen Gewinnung eine die Aluminiumdarstellung aus Aluminiumchlorid und Natrium begleitende Bedingung ist. Dieses Chlorid, welches bei 185° C. schmilzt und bei einer genügend

hohen Temperatur noch beständig ist, obgleich es sich schon unterhalb des Schmelzpunktes des Aluminiums verflüchtigt, entsprach allen wünschenswerthen Bedingungen. Ich brachte dasselbe in einen Porzellantiegel, welcher durch eine Porzellanplatte in allerdings unvollkommener Weise in zwei Zellen getheilt wurde und zersetzte es durch eine Batterie von fünf Elementen, indem die Erhitzung des mit fortschreitender Elektrolyse weniger und weniger schmelzbar werdenden Salzes fortwährend gesteigert wurde, ohne jedoch den Schmelzpunkt des Aluminiums zu überschreiten. Bei diesem Punkte angelangt, wurde der Strom unterbrochen, Diaphragma und Elektroden aus dem Tiegel herausgehoben, und dieser eine Zeit lang auf lebhafte Rothgluth erhitzt. Es fand sich dann am Boden des Tiegels ein Regulus von Aluminium, welcher zu Platten ausgeschlagen der Akademie in der Sitzung vom 20. März 1854 vorgelegt wurde. Darüber hatte sich eine beträchtliche Menge Kohle gelagert, welche von der stark angefressenen positiven Elektrode aus dichter Retortenkohle stammte. Eine derartige Anordnung des Apparates, wie sie Bunsen für die Darstellung des Magnesiums in Anwendung gebracht hatte, konnte also für diesen Fall nicht genügen, und bin ich nach vielen Versuchen zu nachstehendem Verfahren gekommen:



31

Der Apparat (Figur 31) ist folgendermaassen zusammengesetzt: Ein Porzellantiegel *P* ist in einen hessischen Tiegel *H* eingesetzt. Das Ganze ist mit einem Deckel *D* versehen, in welchem sich ein Spalt zur Einführung eines als negative Elektrode dienenden Platinblechstreifens *K* und eine grössere Oeffnung zur Einführung einer porösen Thonzelle *R* befindet. In letztere wird als positive Elektrode ein Stab aus Retortenkohle *A* eingehängt. Der Boden der porösen Zelle muss einige Centimeter vom Tiegelboden entfernt sein. Tiegel und Thonzelle werden bis zu gleicher Höhe mit geschmolzenem Chloraluminium-Chlornatrium gefüllt. Nach dem Eintauchen der Elektroden genügt eine kleine Anzahl (zwei) von Elementen zur Zersetzung.

Man hebt den Platinstreifen von Zeit zu Zeit heraus, bricht den erkalteten metallischen mit Salz gemischten Ueberzug ab und führt diesen Pol von neuem ein. Die metallhaltige Salzmasse wird in einem Porzellantiegel eingeschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt und

nachher noch mehrmals in dem Doppelchloride zusammengeschmolzen, bis sich das Metallpulver zu einem Regulus vereinigt.

Das Doppelchlorid wurde erhalten durch Mischen und Erwärmen von zwei Theilen trockenen Aluminiumchlorides mit einem Theile Kochsalz. Bei ungefähr 200° C. findet Vereinigung beider Salze unter Wärmeentwickelung statt, indem eine leichtflüssige Schmelze entsteht".

Die Methoden von Berthaut und Graetzel wurden schon unter „Magnesium" beleuchtet (S. 29 und 32).

Berthaut verwendet bekanntlich ein comprimirtes Gemisch von Kohle und Thonerde als lösliche Anode; Graetzel will durch Einstellen von Platten oder Stangen aus demselben Gemische in die Chlorentwicklungszellen die elektrische Spannung innerhalb des Apparates reduciren und die Wiederanreicherung des sich erschöpfenden Schmelzbades erreichen. Zugegeben, dass diejenigen, welche sich durch den theoretisch ganz richtigen Grundgedanken dieser Erfindungen (!) verleiten liessen, die Versuche zu wiederholen, bei der Ausführung derselben zu ungeschickt waren, die Vortheile dieser Methoden zu erkennen, so bleibt es doch immerhin bezeichnend, dass Graetzel in seiner Eigenschaft als Director der Hemelinger Aluminium- und Magnesiumfabrik nicht nach seiner Methode, sondern nach derjenigen von Beketoff (Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie Bd. II, Abth. I S. 668) durch Reduction von Kryolith mittels Magnesiums Aluminium herstellen liess. Er meldete dieses Verfahren in verschiedenen Ländern zum Patente an, wurde jedoch mit Ausnahme von England, meines Wissens überall damit abgewiesen.

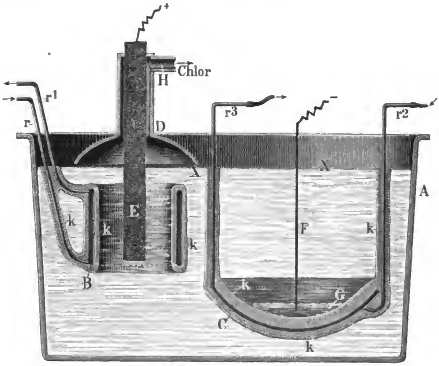
Ein Amerikaner, Namens Moses G. Farmer, will unter anderen Aluminiumverbindungen auch das Chlorid in offenen Gefässen schmelzen und elektrolysiren. Dass Schmelzgefässe gleichzeitig als Kathoden dienen können, ist in der alten Welt seit 1808 bekannt; in der neuen Welt gebührt Farmer das Verdienst, im Jahre 1885 diesen Gedanken noch einmal ausgesprochen zu haben.

Grousilliers hat beim Nachsuchen nach einem Patente wenigstens nicht vergessen, dass Chloraluminium beim Erhitzen unter gewöhnlichen Verhältnissen flüchtig ist, und will die Elektrolyse dieses Salzes in geschlossenen Gefässen unter Druck ausgeführt wissen, doch hat auch von dieser Seite den Aluminiumfabrikanten de facto seit dem Tage der Erfindung (16. Mai 1885) keine Concurrenz gedroht. Auf den ersten Blick hat es den Anschein als ob man durch Mittel wie sie in der Grabau-schen Patentschrift No. 45012 „Gekühlte Polzellen" angegeben werden, im Stande wäre, die Verunreinigung des bei der Elektrolyse von geschmolzenen Aluminiumsalzen sich ausscheidenden Aluminiums zu ver-

hindern; aber auch nur auf den ersten Blick. Zur Erläuterung seines Verfahrens führt Grabau folgendes Beispiel an:

Bei der elektrolytischen Zersetzung eines feuerflüssigen Bades aus Kryolith und Chlornatrium wird bekanntlich am positiven Pole Chlor und am negativen Pole Aluminium in flüssigem Zustande ausgeschieden.

Da geschmolzener Kryolith jedes feuerfeste, elektrisch nichtleitende Material angreift, so ist dieser elektrolytische Prozess nur dann möglich, wenn, wie es das vorliegende Verfahren ermöglicht, die betreffenden Theile des Apparates durch Erzeugung einer isolirenden, unangreifbaren Hülle vor der Einwirkung des Schmelzbades oder der ausgeschiedenen Einzelbestandtheile des letzteren geschützt werden.




32

In beigegebener Figur 32 ist eine zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens für das genannte Beispiel geeignete Vorrichtung veranschaulicht. Das eiserne Schmelzgefäss *A* wird durch eine Feuerungseinrichtung so hoch erhitzt, dass die Schmelze gut flüssig ist; dieselbe reicht bis zur Linie *xx*.

Die ringförmige, cylindrische, doppelwandige, metallene Zelle *B* wird durch eine Flüssigkeit z. B. Wasser oder Luft, welche vermittels des Zuleitungsrohres *r* und Ableitungsrohres *r'* durch den von den Doppelwandungen der cylindrischen Zelle *B* gebildeten Hohlraum geführt wird, gekühlt. Ein ebenfalls doppelwandiges muldenförmiges Auffangegefäss *C* dient zur Aufnahme des ausgeschiedenen, flüssigen Aluminiums. Zwischen

den Doppelwandungen dieses Gefässes hindurch wird vermittels der Zu- bezw. Ableitungsrohre $r^2$ bezw. $r^3$ die zur Kühlung bestimmte Flüssigkeit oder das betreffende Gas durchgeleitet. In Folge dieser Kühlung erstarrt die Schmelze überall an den gekühlten Flächen der Zelle, des Auffangegefässes und der Rohre und bildet an diesen Stellen eine elektrisch nichtleitende Kruste *k*, welche weder von der Schmelze noch von dem Aluminium angegriffen werden kann.

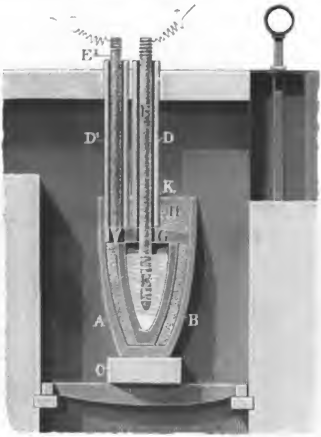
Grabau geht von der Voraussetzung aus, dass nur die mit den abgeschiedenen Elementen in Berührung kommenden Theile einer mit Kryolithschmelze gefüllten Zersetzungszelle Verunreinigungen an die Schmelze und das Metall abgeben. In diesem Falle hätte er allerdings die wichtige Frage der Darstellung reinen Aluminiums auf elektrolytischem Wege fast gelöst. Ich muss sagen „fast gelöst“, weil die Patentschrift noch einige Fragen offen lässt. Aus welchem Material besteht z. B. die Kathode, die doch mit den sich ausscheidenden Aluminiumtheilchen in innige Berührung kommt? Ferner scheint es zweifelhaft, dass bei der Anordnung der Anodenzelle, wie sie Figur 32 wiedergiebt, das Chlor vollständig genug abgeführt wird. Meine Beobachtung geht dahin, dass eine grosse Anzahl der an der Anode aufsteigenden Chlorbläschen, an der Oberfläche der Schmelze fortschwimmend, sich nach der Wandung des Schmelzgefässes hinzieht und von dort aus in Berührung mit Eisen die Schmelze und damit auch das abzuscheidende Aluminium verunreinigt. Aber abgesehen von diesen Unvollkommenheiten ist es mir nicht gelungen fluorhaltige Mischungen von Aluminiumsalzen oder Aluminiumdoppelsalzen in eisernen Gefässen zu schmelzen, geschweige zu elektrolysiren, ohne dass Schmelze und Metall stark eisenhaltig wurden. Die geringe Haltbarkeit eiserner Gefässe für diese Arbeiten ist als Beweis für meine Behauptung, sowie als Hinderungsgrund für die Durchführung des Verfahrens gleich schwerwiegend.

Die nun noch folgenden Verfahren mögen nach dem bisher Gesagten zur Vervollständigung der Blumenlese nur noch kurz Erwähnung finden, ohne dass die Gründe ihrer praktischen Unbrauchbarkeiten nochmals einzeln aufgezählt werden.

A. C. Henderson (Zeitschr. f. angew. Chemie 1888 S. 442) will Thonerde zur Gewinnung von Aluminium durch den elektrischen Strom zersetzen, unter Verwendung von Kryolith als Schmelz- und Flussmittel. Der aus dichter gutleitender Kohle hergestellte Tiegel *A* (Figur 33) dient zugleich als negative Elektrode; derselbe ist durch den Kohlenstab *E'* mit der Leitung verbunden und steckt in einem zweiten, aus Graphit bestehenden Tiegel *B*. Die positive Elektrode *E* taucht

in die geschmolzene Kryolithmasse ein. Tiegel *A* wird durch den aus widerstandsfähigem Material hergestellten Deckel *G* geschlossen, auf dem sich zunächst eine Schicht Thon *H* und dann eine Lehmschicht *K* befindet.

Sobald nun der mit einer gewissen Menge Thonerde vermischte Kryolith durch den Einfluss der äusseren Feuerung geschmolzen ist, wird der Strom von drei Volt hindurchgeleitet. Nur die Thonerde soll zersetzt werden, während der Kryolith unverändert bleiben soll. Der Sauerstoff sammelt sich an der positiven Elektrode, soll diesen Kohlenstab verbrennen und als Kohlensäure durch Rohr *D* entweichen; das Aluminium sammelt sich unten im Tiegel an. Die Röhre *D'* wird verschlossen gehalten, um den Eintritt der Luft zu verhindern. Der Zersetzung entsprechend wird Thonerde nachgefügt.



33

Soll eine Aluminiumlegirung hergestellt werden, z. B. mit Kupfer, so wird die negative Elektrode aus diesem Metall verfertigt und soll dann durch den Strom mit dem Aluminium zu gleicher Zeit zusammengeschmolzen werden.

Die Herren Bernard aus Paris beanspruchen in ihrem englischen Patente (No. 10057 vom 18. Juli 1887) folgende Punkte als ihre Erfindungen:

1) Die Elektrolyse von Aluminiumfluorid, welches den Hauptbestandtheil eines geschmolzenen Bades verschiedener hierzu geeigneter Salze bildet.

2) Die Anwendung einer Chamottesteinhülle zum Schutze des metallenen Zersetzungsgefässes.

3) Die Anwendung des Gefässes als Kathode behufs Herstellung von Aluminiumlegirungen, oder behufs Herstellung von Aluminium, welches mit dem Metalle des Gefässes eine Legirung bilden soll.

4) Die Anwendung eines in das Gefäss abgeleiteten Nebenstromes, wenn reines Aluminium dargestellt werden soll.

5) Die Anwendung geschmolzener Thonerde, von Flussspath oder Kohlenblöcken zur Herstellung von Platten und Tiegeln für die Aluminiumfabrikation.

Weiter auf die Patentschrift einzugehen, ist wohl überflüssig. Zu verwundern ist nur, dass die Erfinder so bescheiden waren, sich nicht auch die Anwendung des Feuers zur Erhitzung ihrer Tiegel patentiren zu lassen.

Die amerikanischen Patente von Ch. M. Hall (No. 400664-400667) sowie A. Minet's Verfahren beruhen auf theils längst bekannten, theils praktisch als unausführbar erkannten Thatsachen. Beide wollen Mischungen von Kryolith und Chlornatrium elektrolysiren und zur Ergänzung des sich abscheidenden Aluminiums Thonerde dem Bade zusetzen. Der eine behauptet, dass bei der Elektrolyse die in der Schmelze gelöste Thonerde zersetzt würde, der andere zieht die Annahme vor, das Fluorid zerfalle in seine Bestandtheile und es finde eine Neubildung von Fluorid durch Einwirkung des freien Fluors auf die gelöste Thonerde statt.

A. Winkler (Görlitz) (D.R.-P. 45824, 15. Mai 1888) verschweigt zwar das Material, aus welchem seine Zersetzungsgefässe bestehen, wird aber mit der Elektrolyse von Thonerde-Phosphaten und Boraten noch weniger Erfolg gehabt haben, als seine zahlreichen Vorgänger. Reines Aluminium in einem Bade von geschmolzenen Boraten, und seien es auch Aluminiumborate, abscheiden zu wollen, wird kaum jemand, der die alten Wöhler'schen Arbeiten über Bor kennen gelernt hat, ernstlich unternehmen. Es bleibt nun noch die Frage übrig, welche Erfolge die Versuche zur directen Zerlegung der Thonerde aufzuweisen haben. Dass dieser Gedanke seit Davy von vielen Forschern erwägt wurde, wird durch eine stattliche Reihe von Vorschlägen bestätigt, und dass er wirklich praktisch ausführbar ist, dafür legt die Existenz einiger sehr bedeutender Schmelzwerke ein unwiderlegliches Zeugniss ab. Man ist versucht zu behaupten, dass die Spaltung der Thonerde durch Vermittlung des elektrischen Stromes heute zu den einfachsten elektrometallurgischen Arbeiten gehört. Die Lösung dieser wichtigen Frage hing an der Erfüllung einer Bedingung; und diese Bedingung war die directe oder indirecte Erhitzung der zu reducirenden Thonerde durch den elektrischen Strom selbst.

Man hat drei verschiedene Wege eingeschlagen:

### a) Erhitzung eines mit Thonerde in Berührung befindlichen Widerstandes.

Der Gedanke, durch einen kräftigen Strom einen Widerstand zu erhitzen, welcher mit der zu reducirenden Mischung in innigste Berührung gebracht werden kann, dieselbe möglichst gleichmässig durchdringt und

eventuell einen nothwendigen Bestandtheil eines solchen Gemisches ausmacht, verdient unstreitbar sehr grosse Beachtung. Er ist durchaus nicht neueren Datums; und zu bewundern ist eigentlich weniger, was unter Benutzung dieses Princips erreicht ist, als, dass diese Erfolge so lange auf sich warten liessen. Denn über den ersten Versuch, die durch den elelektrischen Strom in einem Widerstande erzeugte Wärme für einen metallurgischen Prozess zu benutzen, berichten schon die Philosophical Transactions (London) vom Jahre 1815 (vol. CV, p. 370):

„Pepys ... bog einen Draht aus reinem weichen Eisen zu einem Winkel und durchschnittt denselben von der Biegung aus der Länge nach mittels einer feinen Säge. In den so gebildeten Spalt streute er Diamantstaub, welchen er durch feinere Drähte am Herausfallen hinderte. Der Theil des Drahtes, welcher den Diamantstaub enthielt, wurde noch in Talkblätter eingewickelt. So vorbereitet wurde der Draht in den Stromkreis einer Batterie eingeschaltet, wo er sehr bald rothglühend wurde und sechs Minuten dieser Temperatur ausgesetzt blieb ... Beim Oeffnen des Drahtes fand Pepys, dass der Diamantstaub verschwunden und dass der Theil des Drahtes, in welchem derselbe eingeschlossen war, sich vollständig in Stahl verwandelt hatte“.

Zunächst beschrieb Depretz (Comptes rendus t. XXIX, 1849) einen für viele Versuche immer noch empfehlenswerthen kleinen Apparat: Ein 7 mm weites, 23 mm langes Rohr aus Zuckerkohle, welches mit zwei Stöpseln aus demselben Materiale verschlossen war, wurde in einen kräftigen Stromkreis eingeschaltet und mit seinem Inhalte zum Weissglühen gebracht. Und nach einer abermaligen langen Pause traten im Jahre 1884 die Gebrüder Cowles mit einem Verfahren hervor, durch welches der Industrie endlich die Benutzung einer Reihe von Legirungen ermöglicht wurde, deren werthvolle Eigenschaften zum Theil schon lange erkannt waren. Nachdem sie die Unmöglichkeit, durch Reduction von Thonerde durch Kohle ein brauchbares Metall zu erhalten, festgestellt hatten, muss der Gedanke, das reducirte, mit Kohlenstoff verunreinigte und hiervon durch eine nachträgliche Operation kaum zu befreiende Metall im Momente seiner Entstehung mit einem andern Metalle zu legiren und so die Aufnahme von Kohlenstoff zu verhüten oder auf ein unschädliches Minimum zu beschränken, als ein sehr glücklicher bezeichnet werden. Aber, so weit entfernt ich davon bin, den Erfindern die ihnen so allgemein gezollte Anerkennung zu missgönnen, so sehr halte ich es an diesem Platze für meine Pflicht, eine etwas zu weit gehende Behauptung der Patentschrift zurückzuweisen. In dem Hauptpatente (Am. Pat. Nr. 319795) heisst es unter anderem: „Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf

eine Klasse von Schmelzöfen, welche den elektrischen Strom nur als Wärmequelle benutzen. Bisher hat man versucht, mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens Erze zu reduciren und andere metallurgische Operationen auszuführen etc. Diese Erfindung besteht hauptsächlich in der Anwendung seines granulirten Materials von hohem Widerstande oder geringer Leitungsfähigkeit, welches derartig in einen Stromkreis eingeschaltet wird, dass es einen fortgesetzten ununterbrochenen Theil desselben bildet und in Folge seines hohen Widerstandes ins Glühen geräth und alle erforderliche Wärme liefert. Die zu reducirende Substanz wird mit diesem körnigen Materiale gemischt und empfängt so die Wärme am Punkte ihrer Entstehung".

Die Umwandlung von Eisen in Stahl ist zweifelsohne eine metallurgische Operation zu nennen. Wenn nun Pepys, wie kurz vorher erwähnt wurde, im Jahre 1815 (S. 56) eine solche Operation dadurch ausführte, dass er einen an der Reaction theilnehmenden Bestandtheil der Mischung als Widerstand in einen Stromkreis einschaltete, in welchem derselbe durch einen starken Strom zum Glühen gebracht wurde, während der andere Bestandtheil der Mischung sich in unmittelbarer Berührung mit dem ersteren befand, so arbeitete er jedenfalls ganz im Sinne der etwa 70 Jahre später veröffentlichten etwas allgemein gehaltenen amerikanischen Patentschrift der Gebrüder Cowles.

Nach genau demselben Princip arbeitete im Jahre 1849 Depretz (S. 56), welcher einen Diamanten, um dessen Verhalten bei sehr hohen Temperaturen in einer neutralen Atmosphäre zu beobachten, in ein Rohr aus Zuckerkohle einschloss und dieses in einen kräftigen Stromkreis einschaltete.

Diese Thatsachen werden jedoch das Verdienst der Gebrüder Cowles, welches sich dieselben durch die Ermöglichung einer einfachen Herstellungsweise der Aluminiumlegirungen erworben haben, in keiner Weise schmälern.

Statt auf die verschiedenen Ofenformen näher einzugehen, welche in den zahlreichen Cowles'schen Patenten vorgeschlagen sind, wird es genügen, die Beschreibung einer Schmelzanlage dieses Systems hier folgen zu lassen, über welche die ausführlichsten Angaben in die Oeffentlichkeit gelangt sind. Es ist dieses die Fabrik der „Cowles Syndicate Company", welche vor wenigen Jahren errichtet wurde (Industries vol. CXV, 1888, p. 237). Eine 400pferdige Crompton'sche Dynamomaschine liefert einen Strom von 60 Volt und 5 bis 6000 Ampère.

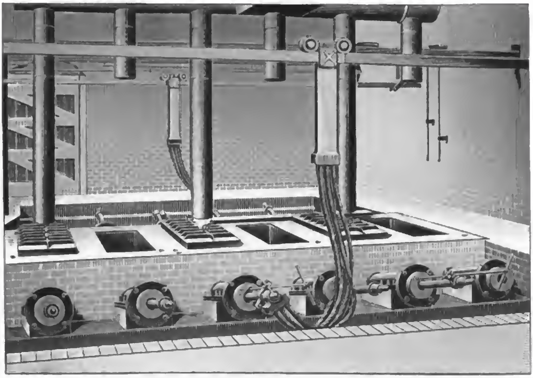
Die Schmelzöfen selbst bestehen aus Gruben von rechteckigem Querschnitt, deren Wände aus Chamotte aufgeführt sind. Sie liegen in einer

langen Reihe neben einander, doch ist immer nur ein Ofen im Betriebe, während die anderen abkühlen, frisch gefüllt oder entleert werden.

Zur Leitung des Stromes dienen zwei kräftige Kupferstäbe; der eine läuft oberhalb der Vorderseite, der andere oberhalb der Rückseite der Ofenreihe durch den ganzen Schmelzraum. Dieselben dienen gleichzeitig als Laufschienen für zwei mit Rollen versehene kupferne Klammern. In letztere werden biegsame Kupferdrahtkabel eingeklemmt, welche an ihren unteren Enden ebenfalls mittels einer Klammer zusammengehalten werden. Eine passende Oeffnung in den unteren Klammern gestattet das Aufhängen derselben auf entsprechend geformte Kupferstäbe und ist damit die Verbindung mit den Elektroden hergestellt. Jede Elektrode besteht aus einem Bündel von sieben bis neun Kohlenstäben von je 64 mm Durchmesser, um welche ein cylindrisches Kopfstück gegossen wird — aus Eisen, wenn Ferroaluminium, aus Kupfer, wenn Aluminiumbronce hergestellt werden soll. In der Mitte des Kopfstückes ist einer der bereits erwähnten Kupferstäbe angebracht. Die Einführung der Elektroden geschieht durch geneigt liegende gusseiserne Rohre in einander gegenüberliegenden Wänden der Oefen. Durch eine einfache Schraube lassen sich die Elektroden vor- und rückwärts bewegen, wie es zur Stromregulirung erforderlich ist. Auf die Sohle des Ofens kommt eine Schicht gekalkter Holzkohle, dann werden die Elektroden eingeführt, und nach Einsetzen eines Rahmens aus Eisenblech in den Ofen wird der Raum innerhalb dieses Rahmens mit Erz, Metall und Holzkohle, der Raum zwischen diesem und den Ofenwandungen mit Holzkohle gefüllt und der Rahmen dann herausgezogen. Man wirft nun einige Stücke Retortenkohle in den Ofen, um eine Brücke für den Strom herzustellen, bedeckt den noch leeren Raum mit Holzkohle und setzt schliesslich einen in der Mitte durchlochten gusseisernen Deckel auf. Die aus der Oeffnung im Deckel entweichenden Gase werden angezündet und durch ein Rohr in eine Kammer geleitet, in welcher sich mitgerissene Thonerde absetzt. Durch eine Abstichöffnung in der Ofensohle wird die sich dort ansammelnde Legirung abgelassen. Die Schlacke, welche aus einem sehr innigen Gemische von Legirung und Kohle besteht, wird zerkleinert und von der Kohle durch Waschen getrennt. Die so gewonnene Legirung wird einer neuen Beschickung zugesetzt.

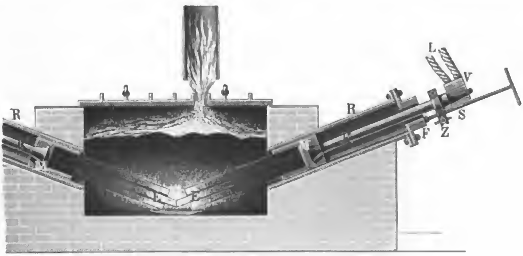
In den Oefen dieser Anlage werden täglich 750 bis 1000 kg Ferroaluminium bezw. Aluminiumbronce mit 15 bis 17 % Aluminium hergestellt. Die Bronce wird durch Umschmelzen unter Zusatz von Kupfer auf die zum Verkauf bestimmten Sorten von 1,25, 2,5, 5, 7,5 und 10 % Aluminium gebracht und in Barren von 5 bis 6 kg gegossen. Der

elektrische Kraftaufwand für 1 kg Aluminium beträgt durchschnittlich 50 Stundenpferdekräfte.



34

Figur 34 zeigt die Ansicht eines Schmelzraumes, Figur 35 stellt den Längs-, Figur 36 den Querschnitt eines Einzelofens dar. Hierin sind $EE$ Elektroden, bestehend aus je 9, etwa 30 mm dicken Kohlen-

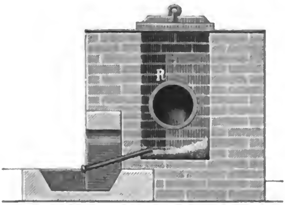



35

stäben, um welche die cylindrischen Metallblöcke $M$ gegossen sind. In jeden dieser Metallblöcke ist an der den Kohlen entgegengesetzten Seite ein Kupferstab $K$ eingelassen. Die ganze Vorrichtung bewegt sich in

dem Rohre *R*, in welchem sie durch die Schraube *S* vorwärts oder rückwärts geschoben werden kann. Die Stromzuleitung vermitteln die Kupferdrahtkabel *L*, welche in die ebenfalls aus Kupfer bestehenden Verbindungsstücke *V* eingeklammert und mit diesen auf die aus den Rohren *R* hervorragenden konischen Enden der Stäbe *K* aufgehängt werden können. Zur Führung der Stäbe *K* dienen die eisernen Formstücke *F*. Die Schraubenmutter liegt in an *K* befestigtem Kragen *Z*.

Aus Figur 36, welche die jetzt gebräuchliche Anordnung der Kohlenstäbe innerhalb des Ofens während des Betriebes zeigt, ist klar ersichtlich, dass diese Kohlenstäbe, welche in den Beschreibungen eigentlich fälschlich als Elektroden bezeichnet werden, nur Widerstände in dem Schliessungskreise einer kräftigen Stromquelle bilden. Sie sind es, welche zunächst erhitzt werden und ihre Wärme der um sie herumgepackten Mischung mittheilen. Nach und nach werden auch die in der Mischung befindlichen Kohlentheile als Widerstände mit in den Stromkreis eingeschaltet, während die Stäbe *E* zum Theil durch den Sauerstoff des Metalloxydes verbrannt werden.




36

Hampe (Chemiker-Ztg. 1888 S. 391) will nicht zugeben, dass die durch den Strom erzeugte Wärme allein hinreichend sei, die Reduction von Thonerde durch Kohle zu vermitteln. Mehrfache von ihm angestellte Versuche Thonerde in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd durch Kohle bei Hitzegraden zu reduciren, wie sie im Deville'schen Ofen erreicht werden, ergaben negative Resultate. Auf Grund dieser Versuche kommt er zu folgendem Schlusse:

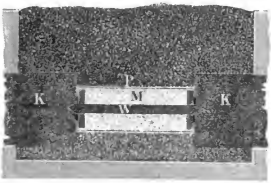
„Wenn aber eine, dem Schmelzpunkte des Quarzes nahe Temperatur nicht hinreicht zur Reduction von Thonerde neben Kupfer durch Kohle, so thut es auch sicher nicht die Hitze des elektrischen Schmelzofens, obgleich sie allerdings noch höher ist. Ich glaube deshalb, dass die Vorgänge bei der Erzeugung der Aluminiumbronze nach dem Cowles-Process nicht sowohl in einer Dissociation der Thonerde im elektrischen Schmelzofen beruhen, sondern vielmehr auf einer elektrolytischen Zersetzung der vom Flammenbogen geschmolzenen Thonerde durch den Strom. Es wäre also die Wirkung des Flammenbogens nach meiner Ansicht zuerst eine elektrothermische, dann aber wesentlich auch eine elektrolytische“.

Dieser Ansicht kann ich durchaus nicht beistimmen, glaube im Gegentheil nach meinen Beobachtungen behaupten zu können, dass die Zersetzung der Thonerde im Cowles-Ofen lediglich eine Wirkung der der durch den Strom in dem Widerstande erzeugten Wärme ist und dass nicht einmal die höchste Temperatur, welche sich durch den elektrischen Strom erzeugen lässt, zu dieser Zersetzung erforderlich ist. Es ist auch garnicht ausgeschlossen, dass die Temperatur eines Deville-schen Ofens vollständig zur Einleitung und Durchführung der Reaction ausreichen würde. Aber trotzdem ist man mit einer derartigen Vorrichtung nicht im Stande die Bedingungen zu erfüllen, die im elektrischen Schmelzofen gegeben sind. Wenn ich die in einen, oder, wie bei Hampe's Versuchen, in zwei Tiegel eingeschlossene Beschickung innerhalb eines der besten Schmelzöfen auf eine sehr hohe Temperatur erhitzen will, so theilt sich die Wärme der Umgebung nur sehr langsam der so eingekapselten Mischung mit. Die Temperatur derselben steigt ganz allmählich bis auf den Schmelzpunkt des Kupfers oder auf die Reductionstemperatur des Kupferoxyds und bis Kohle und Thonerde auch nur annähernd die Reductionstemperatur der Thonerde erreichen können, ist alles Kupfer längst ausgesaigert. Die von Hampe erhoffte den Process begünstigende Wärmeentwicklung, welche bei der Vereinigung von Kupfer und Aluminium stattfindet, kann nicht eher eintreten, bis nicht wirklich etwas freies Aluminium vorhanden ist.

Anders liegen die Verhältnisse in dem Cowles'schen Ofen. Hier wird ein an der Reaction theilnehmender Bestandtheil der Beschickung, die zur Reduction dienende Kohle fast momentan auf eine Temperatur gebracht, welche, wie sich leicht durch einen gleich noch zu erwähnenden Versuch zeigen lässt, vollständig hinreicht auch Thonerde zu reduciren. Kupfer oder Kupferoxyd werden nicht zur Beförderung der Reaction, sondern lediglich aus dem Grunde zugesetzt, das abgeschiedene Aluminium in Form einer brauchbaren Legirung zu gewinnen, da es sich ohne diesen Zusatz mit überschüssigem Kohlenstoffe zu einer vollständig werthlosen, allen nachherigen Raffinationsversuchen Trotz bietenden Masse vereinigen würde.

Meine Behauptung lässt sich leicht durch folgenden Versuch (Figur 37) bestätigen: Man befestige zwischen zwei kräftigen Kohlenstäben *K* von etwa 25 bis 30 mm Durchmesser einen dünnen Kohlestift *W* von etwa 3 mm Durchmesser und 45 mm Länge. Dieser Kohlenstift durchdringt in seiner Längsrichtung eine kleine mit einer innigen Mischung *M* von Thonerde und Kohle (erhalten durch wiederholtes Mengen und Glühen von Thonerdehydrat mit Theer) gefüllte cylindrische Papierhülse *P* von

etwa 40 mm Länge. Zwei kleine Korkplatten dienen zum Verschluss der Patrone. Nachdem nun die Patrone mit grobem Holzkohlepulver gut überschichtet ist, schaltet man diese ganze Vorrichtung in einen Stromkreis ein, in welchem ein Strom von 35 bis 40 Ampère circulirt, und unterbricht die Leitung nach etwa 2 bis 3 Minuten. Man lässt die so erhitzte Patrone genügend abkühlen und wird nach Entfernung der über geschichteten Holzkohle den Kohlestift mitsammt einer zusammengesinterten Masse vorfinden, welch' letztere sich als stark kohlenstoffhaltiges Aluminium erweisen wird. Die absolute Unmöglichkeit der Bildung eines Lichtbogens liegt in diesem Falle wohl klar genug auf der Hand, und kann, so lange innerhalb der Mischung keine Unterbrechung des Stromleiters stattfand, auch von einer elektrolytischen Zersetzung nicht die Rede sein. Dass bei Zumischung von Kupfer oder Kupferoxyd zu obiger Mischung Aluminiumbronze entsteht, bedarf wohl kaum noch einer Erwähnung.



37

Mit einer derartigen einfachen Vorrichtung ist es in der That eine leichte Aufgabe zu beweisen, d a s s j e d e s M e t a l l o x y d d u r c h K o h l e b e i g e n ü g e n d h o h e r T e m p e r a t u r r e d u c i r b a r i s t.

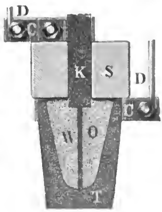
Wie oben erwähnt, war es nöthig, um die zur Reduction der Thonerde erforderliche Temperatur hervorzurufen, einen Strom von 35 bis 40 Ampère durch den 3 mm dicken Kohlenstift zu schicken, also eine Stromdichtigkeit von 5 bis 6 Ampère per □mm Querschnitt innerhalb des Widerstandes zu erzeugen. Eine Stromdichtigkeit von 10 Ampère per □mm genügt für die schwierigsten Fälle, und lässt sich bei einer Temperatur, welche unter diesen Verhältnissen entsteht, jedes Metall zum Schmelzen bringen.

Die zur Ueberwindung des bei solcher Stromdichte in einem Kohlenstifte von 45 mm Länge herrschendem Widerstandes erforderliche Stromspannung beträgt zwischen den genannten Grenzen 10 bis 17 Volt, und kann man sich nach diesen Angaben für jeden zur Verfügung stehenden Strom bequem einen geeigneten Widerstand construiren. Nur möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das Arbeiten mit schwächeren als den angegebenen Stromstärken grosse Unbequemlichkeiten und häufige Störungen verursacht, dass schwächere Kohlenstifte sehr zerbrechlich sind, und auch bei Ueberschuss von Kohle in der sie umgebenden

Mischung durch den Sauerstoff der Metalloxyde leicht in der ersten Minute durchgebrannt werden. Nachdem ich bereits erwähnt, dass sich alle Metalloxyde, und auch wohl die meisten anderen Sauerstoffverbindungen, durch Kohle zersetzen lassen, möchte ich nur noch hinzufügen, dass es sich in einigen Fällen empfiehlt, der zu reducirenden Mischung leicht schmelzbare und leicht flüchtige Metalle wie Zink u. a. oder deren Oxyde mit Kohle gemischt zuzusetzen, oder auch die Kohle ganz durch ein derartiges stark elektropositives Metall (wie Magnesium) zu ersetzen. Es wird dadurch im ersten Augenblicke ein Zusammenschmelzen der Mischung und wenn das zugesetzte Metall stark elektropositiven Charakters ist auch die beabsichtigte Reduction wesentlich befördert. — Es ist mir z. B. nur durch Zumischung von Zink oder Zinkoxyd und Kohle zu Kieselsäure gelungen, ein schön krystallinisches grobkörniges Silicium zu erhalten.

Unter gleichen Bedingungen gelingt auch die bisher für unmöglich gehaltene Reduction der Uranoxyde. Aus den Oxyden des Mangans, Chroms, Vanadins, Wolframs, deren Reduction durch Kohle bei hoher Temperatur zwar nicht unbekannt und z. B. bei Mangan und Wolfram durchaus nicht schwierig, erhält man unter den oben aufgestellten Bedingungen die Metalle in vollständig geschmolzenem Zustande Diese Beispiele mögen genügen. Die Anwendung dieses Verfahrens wird sich überall da empfehlen, wo uns die Elektrolyse der Salze in wässriger Lösung oder in geschmolzenem Zustande im Stiche lässt, und wenn es sich um die Herstelung schwer schmelzbarer Metalle handelt.

Die Möglichkeit innerhalb eines geschlossenen Raumes unter vollständigem Abschluss der Luft, im Vacuum oder unter Druck in jeder gewünschen Atmosphäre und ohne das einschliessende Gefäss mit zu erhitzen, fast unbegrenzte Wärmegrade erzeugen zu können, wird die in Figur 37 illustrirte und fast in jeder Dimension ausführbare Vorrichtung auch wohl ausserhalb des Gebietes der Metallurgie noch zu einem geschätzten Hülfsmittel machen.



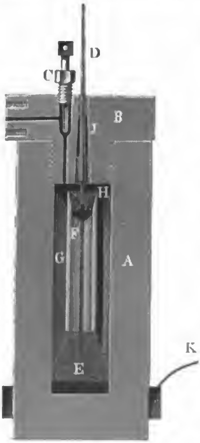
38

Eine etwas veränderte Anordnung zeigt Figur 38: Der Graphittiegel $T$ enthält das zu erhitzende Oxyd-Kohle-Gemisch $O$ und bildet eine der Elektroden. Die andere wird durch den dicken Kohlenstab $K$ gebildet. Zwischen beide ist der dünne Kohlenstab $W$ eingeschaltet. Als Deckel für den Tiegel und als Führung für den Kohlenstab $K$ wird ein durchbohrter Chamottestein $S$ benutzt. Die Kupferklammern $C$ und die Kupferdrähte $D$ führen einen

Strom von und zu der Stromquelle, welcher genügt, den Kohlenstab $W$ auf die gewünschte Temperatur zu bringen.

Es sei dann noch auf einen Apparat von W. Hempel hingewiesen, welcher die Ausführung von Versuchen bei hohen Temperaturen und bei hohem Druck (nach geringfügigen Abänderungen auch wohl im Vacuum) gestattet (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, Heft 23 S. 3388).

Da Eisen schon bei schwacher Rothgluth zu erweichen anfängt, so können eiserne Gefässe, in denen ein grosser Ueberdruck ist, nicht von aussen hoch erhitzt werden. Wohl aber kann man unter Druck erhitzen, wenn man in einem starkwandigen, von aussen gekühlten Gefässe die erforderliche Wärme mittels des elektrischen Stromes erzeugt. Verfasser bedient sich hierzu einer der elektrischen Glühlampe entsprechenden Einrichtung. In Figur 39 ist $A$ ein aus einem Stahlstück gebohrter Autoclave, in welchen Kopf $B$ eingeschraubt werden kann. In $B$ ist das Ventil $C$ und der Poldraht $D$ eingesetzt, der in einem sich nach aussen konisch verengenden Loche steckt und mittels einer Röhre $J$ aus Hartgummi isolirt ist. $G$ ist eine zur Aufnahme der Substanzen bestimmte Porzellanröhre, in welcher sich ein etwa 3 mm starker Kohlenstab $F$ befindet, der durch Kohlenstücke $H$ und $E$ einerseits, durch den Draht $D$ andererseits mit dem Autoclaven $A$ in leitende Verbindung gebracht ist. Der kleine Kohlencylinder $E$ ist so gearbeitet, dass er mit geringer Reibung leicht in dem Autoclaven hin und her geschoben werden kann. Zur Vornahme eines Versuches schraubt man den Kopf $B$ ab, befestigt mittels des Zwischenstückes $H$ die Porzellanröhre und den Kohlenstab $F$ und $D$, füllt die Porzellanröhre mit den zu untersuchenden Substanzen, setzt $E$ auf und schiebt das Ganze vorsichtig in den Cylinder $A$. Nachdem mittels geeigneter Vorrichtung der gewünschte Druck im Innern hergestellt worden ist, stellt man den Autoclaven unter Wasser und verbindet die Poldrähte $D$ und $K$ mit der Elektricitätsquelle. Man kann so mit Leichtigkeit die Porzellanröhre von innen aus auf irgend welche Temperatur erhitzen. Die Ausschläge eingeschalteter Volt- und Ampère-Meter gestatten genaue Beurtheilung der Wirksamkeit der ganzen Einrichtung.



39

Verfasser studirte die directe Bildung der Cyanverbindungen aus Kohlenstoff und Stickstoff unter dem Einflusse von Bariumoxyd und von Kaliumcarbonat. Er fand, dass mit zunehmendem Drucke die Cyanbildung eine viel energischere wird, und dass das Kalium in viel höherem Maasse als das Barium die Eigenschaft hat, eine directe Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoffe zu bewirken. — In einem glühenden Gemische von Kohle und Borsäureanhydrid in einer Atmosphäre von Stickstoff erfolgt bekanntlich eine directe Bildung von Borstickstoff. Nach den Versuchen des Verfassers wird unter sonst gleichen Umständen mit zunehmendem Drucke die Bildung des Borstickstoffs eine grössere.

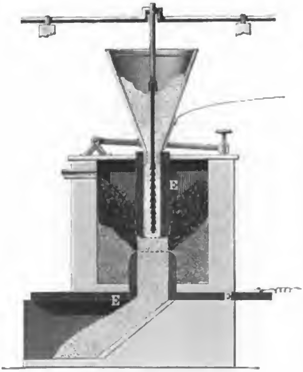
### b) Reduction der Metalloxyde der Aluminiumgruppe, in der Zone des elektrischen Lichtbogens.

In der Zone des elektrischen Lichtbogens wird für die Zwecke der Elektrometallurgie entschieden des Guten zu viel geboten. Der eben vorausgeschickte Abschnitt a hat zu zeigen versucht, dass eine im Vergleich zu der überhaupt erreichbaren, verhältnissmässig niedrige Temperatur genügt, Metalloxyde auf die zu ihrer Reduction durch Kohlenstoff erforderliche Temperatur zu erhitzen. Mit der sehr intensiven Wärmewirkung vereint sich im Lichtbogen die elektrolysirende Kraft des Stromes. Wenn diese nun bei der hohen Temperatur, wie sie hier erreicht wird, ohnehin überflüssig ist, so ist ein solcher Kraftaufwand da mindestens als Verschwendung zu bezeichnen, wo weder qualitative noch quantitative Vortheile in der Metallausbeute erzielt werden.

Die im elektrischen Lichtbogen herrschende Temperatur scheint sich zuerst Depretz bei seinen Versuchen zu Nutze gemacht zu haben. In einer Mittheilung an die französische Akademie der Wissenschaften vom 17. Dec. 1849 (Comptus rendus t. XXIX) beschreibt er das Verhalten einer kleinen Retorte aus Zuckerkohle (von ca. 1,5 cm Durchmesser), innerhalb welcher von einer Kohlenspitze ausgehend ein Lichtbogen erzeugt wurde. Die Retorte selbst diente dabei als positive Elektrode.

Eine etwas spätere „Erfindung zum Schmelzen von Erzen“, als britisches Patent angemeldet am 22. März 1853 von J. H. Johnson, besteht darin, dass Erze mit Kohle gemischt durch einen elektrischen Lichtbogen fallen, welcher zwischen zwei grossen Elektroden erzeugt wird. Beim Passiren des Lichtbogens werden die Erze geschmolzen und in Schlacke und Metall verwandelt. Die beiden letzteren fallen in einen bereitstehenden Behälter, wo sie durch eine geeignete Feuerung im Flusse erhalten werden, bis sich das Metall von der Schlacke ge-

sondert hat (vergl. Gerard-Lescuyer S. 72). Dieselbe Patentanmeldung enthält noch die Beschreibung eines etwas veränderten Apparates: „Die beiden Elektroden sind unter einem Winkel gegen einander angeordnet. Die obere ist hohl und wird mit dem zu reducirenden Erz gefüllt, welches allmählich durch eine Schnecke nach abwärts gedrückt wird". Zur Illustration dieser Beschreibung kann ich mir nicht versagen, eine Skizze (Figur 40) beizufügen, welche der englischen Patentschrift Nr. 4664 vom Jahre 1887 von H. Cowles (s. a. p. 57) entnommen ist. *E* sind die Elektroden. In die obere derselben fällt das Erz aus einem Trichter ein und passirt die Zone des Lichtbogens. Die Schmelzproducte sollen unten abfliessen.



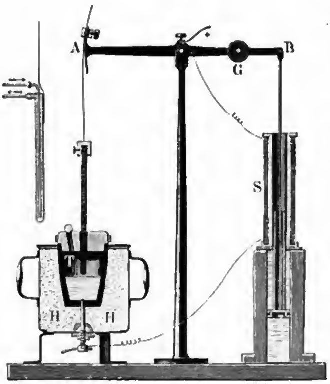
40

Ch. W. Siemens' Schmelzverfahren (Engl. Pat. Nr. 2110 v. J. 1879) für schwerflüssige Stoffe ist nach dem vorher Gesagten im Prinzip kaum etwas Neues mehr. Es wurde auch nicht zur Gewinnung von Aluminium vorgeschlagen.

Die ganze Anordnung der einzelnen Theile bildet jedoch ein so interessantes Vergleichsobject für viele der später zu erwähnenden Geistesproducte moderner Erfinder, dass ich die Beschreibung des Apparates (Figur 41) nicht gern fehlen lassen möchte.

Einer Mittheilung von Siemens in der Elektrotechnischen Zeitschrift von 1880 sei hierüber folgendes entnommen:

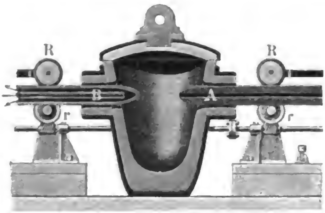
„Ein Schmelztiegel *T* von Graphit oder einem anderen



41

sehr schwer schmelzbaren Materiale wird in ein metallisches Gefäss $H$, unter Ausfüllung des Zwischenraumes mit gestossener Holzkohle oder einem anderen schlechten Wärmeleiter eingesetzt. Durch den durchbohrten Boden des Tiegels wird ein Stab von Eisen, Platin oder von Gaskohle, wie solche zur elektrischen Beleuchtung gebraucht wird, eingeführt. Der ebenfalls durchlöcherte Deckel des Tiegels nimmt die negative Elektrode auf. Als solche wird, wenn möglich, ein Cylinder aus gepresster Kohle von vergleichsweise beträchtlichen Abmessungen gewählt. Die negative Elektrode ist am Ende $A$ eines in der Mitte unterstützten Balkens $AB$ an einem aus Kupfer oder aus einem anderen guten Leiter hergestellten Streifen aufgehängt, während am anderen Ende $B$ des Balkens ein hohler Cylinder von weichem Eisen befestigt ist, welcher sich vertical in einer Drahtspule $S$ frei bewegen kann, die einen Gesammtwiderstand von ca. 50 Ohm'schen Elementen darbietet. Die magnetische Kraft, mit welcher der hohle Eisencylinder in die Solenoidrolle hineingezogen wird, wird durch ein auf dem nach der Drahtspule hin liegenden Balkenarme angebrachtes Lauf- oder Gleitgewicht $G$ ausgeglichen. Durch Verschiebung dieses Gewichtes wird der Widerstand des Bogens bestimmt und innerhalb der Grenzen, welche die Kraftquelle zulässt, festgestellt. Das eine Ende der Drahtspule ist mit dem positiven, das andere ist mit dem negativen Pole des elektrischen Bogens verbunden. Bei vergrössertem Widerstande des Bogens taucht die negative Elektrode tiefer in den Schmelztiegel, während bei vermindertem Widerstande das Gewicht den Eisencylinder in die Spule zurücktreibt, wodurch sich die Länge des Bogens so lange vergrössert, bis das Gleichgewicht zwischen den wirkenden Kräften wieder hergestellt ist. Diese selbstregulirende Wirkung ist von grosser Wichtigkeit, denn einerseits würde ohne dieselbe die Temperatur im Schmelztiegel abnehmen, andererseits würde die plötzliche Abnahme des elektrischen Widerstandes des unter Schmelzung befindlichen Materials eine plötzliche Vergrösserung des Widerstandes des Bogens, wahrscheinlich ein Erlöschen des Letzteren verursachen. Für das gute Gelingen der elektrischen Schmelzung ist es ferner wichtig, dass das zu schmelzende Material den positiven Pol des elektrischen Bogens bilde, da bekanntlich am positiven Pole Wärme erzeugt wird. Es ist diese Anordnung selbstverständlich nur bei Metallen anwendbar, bei nichtleitenden Erden oder bei Gasen ist es nothwendig, für einen nicht zerstörbaren positiven Pol zu sorgen, der aber auch der Schmelzung unterworfen sein und einen kleinen Teich am Boden des Schmelztiegels bilden kann. Die Anhäufung von Hitze erfolgt sehr rasch. Bei Anwendung einer mittelgrossen Dynamo-Maschine von 36 Weber'schen

Einheiten wird ein in nichtleitendes Material eingesetzter Schmelztiegel von ca. 20 cm Tiefe in weniger als einer Viertelstunde auf Weissglühhitze gebracht, sodass 1 kg Stahl in einer weiteren Viertelstunde geschmolzen wird. Um eine Aufzehrung des negativen Poles zu verhindern, verwendet Verfasser einen Wasserpol, oder ein Rohr von Kupfer, durch welches ein Abkühlungsstrom von Wasser fliessen gelassen wird. Es ist dies ein einfacher Kupfercylinder, der am unteren Ende geschlossen ist und ein inneres, bis nahe zum Boden reichendes, zur Einführung eines Wasserstrahles dienendes Rohr aus Gummi enthält".




42

Der englischen Patentschrift Nr. 4208 vom Jahre 1878 sei noch die nebenstehend skizzirte Anordnung entnommen. In Figur 42 besteht die Elektrode *A* aus Kohle, die Elektrode *B* aus einem mit Wasser oder kalter Luft kühlbaren Metallrohre, wie in Figur 41. Die Führung beider wird durch die Rollen *r r* und *R R* vermittelt.

Nach Siemens' Berechnungen kann man mit Hülfe einer dynamoelektrischen Maschine, welche durch eine Dampfmaschine getrieben wird, der Theorie nach mit einem Pfunde Kohle nahezu ein Pfund Gussstahl schmelzen.

Ein gewöhnlicher Gebläseofen braucht zum Schmelzen einer Tonne Stahl in Schmelztiegeln $2^1/_2$ bis 3 Tonnen besten Kokes, ein Regenerativ-Gasofen nur eine Tonne, während beim Schmelzen im offenen Heerde desselben Ofens 12 Centner Kohle verbraucht werden. Der elektrische Schmelzofen kommt daher in Bezug auf die Oekonomie an Brennmaterial dem Regenerativ-Gasofen gleich. Es sprechen indess noch die folgenden Vortheile zu Gunsten des Verfahrens: 1) Dass der erreichbare Hitzegrad theoretisch unbegrenzt ist. 2) Dass die Schmelzung in einer vollkommen neutralen Atmosphäre vor sich geht. 3) Dass das Verfahren ohne viel Vorbereitung und unter dem Auge des Beobachters vorgenommen werden kann. 4) Dass bei Benutzung der gewöhnlichen schwer schmelzbaren Materialien die praktisch erreichbare Grenze der Hitze sehr hoch liegt, da im elektrischen Schmelzofen das schmelzende Material eine höhere Temperatur als der Schmelztiegel selbst hat, während im gewöhnlichen Verfahren die Temperatur des Schmelztiegels diejenige des darin geschmolzenen Materiales übersteigt. — Wenn der elektrische

Schmelzofen die gewöhnlichen Schmelzofen auch nicht verdrängen wird, so dürften mit seiner Hülfe in Zukunft doch chemische Reactionen der verschiedensten Art und unter Temperaturen ausführbar sein, die bis jetzt unmöglich waren.

Von Arbeiten, welche mit diesem Apparate ausgeführt wurden, seien folgende Beispiele angeführt:

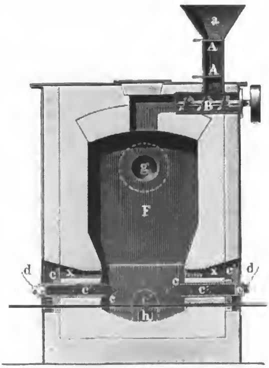
Eine Tiegelfüllung von 10 kg Stahl wurde in einer Stunde vollständig zum Schmelzen gebracht.

Zur Verflüssigung von 4 kg Platin genügte eine Viertelstunde.

Ein Schmelzversuch mit Kupfer, welches in Kohlenstaub eingepackt war, ergab einen Verdampfungsverlust von mehr als 90 %.

Der Ofen der Elektric Construction Corporation (D.R.-P. Nr. 55700 vom 27. Juni 1890) gestattet die Erhitzung der Beschickung durch den Lichtbogen, sowie durch zwischen die Elektroden eingeschaltete Widerstände. Als solcher Widerstand kann selbstverständlich auch eine leitungsfähige Beschickung dienen.

In dem Verticalschnitt Figur 43 bedeutet *F* den Ofenschacht mit Einschütttrichter *a* in diesem angeordneten Doppelschieber *A A* behufs Abschlusses der äusseren Luft bei der Beschickung und Schnecke *B* zum Einschieben des durch *a* eingeschütteten Materials in den Ofenschacht. In den Schmelzraum ragen von beiden Seiten her die Elektroden *c' c'* herein; dieselben sind als Kohlencylinder angenommen und in metallenen Hülsen *c c* befestigt, welche durch Leitungsdrähte *d* mit den betreffenden Polklemmen der Dynamomaschine *D* verbunden sind. Die Hülsen *c* (bezw. auch die Elektroden, wenn dieselben aus Metall hergestellt sind) können mit einer inneren Wasserkühlung versehen werden. *c'' c''* sind die zum Anfeuern bezw. zur Vermittlung der Herstellung des Stromkreises dienenden dünnen Kohlen- oder Metallstangen. Dieselben können durch besondere Löcher in den mit den Hülsen *c* elektrisch verbundenen Leitern *c'''*, oder durch centrale Canäle in den eigentlichen Elektroden *c'* entweder nur von einer Seite her bis an die gegenüberliegende Elektrode heran, oder bis zum gegenseitigen




43

Zusammentreffen von beiden Ofenseiten her in den Schmelzraum hereingeschoben werden.

Entwickelte Gase und Dämpfe ziehen im oberen Schachttheil durch *g* ab und die Schlacke wird in *h* abgelassen. *x* sind mit Thonpfropfen oder durch Verschmieren mit Thon zu schliessende Arbeitslöcher.

Um die entwickelte Wärme gleichmässig zu vertheilen, kann man den unteren Ofentheil mit geschmolzenem Metalle oder mit einem geeigneten leitenden Bade gefüllt halten. Auch kann man beim Beschicken den Raum zwischen den Elektroden mit Kokesstücken ausfüllen, die dann in's Glühen gerathen. Um den Abbrand der Elektroden, wenn aus Kohle bestehend, auszugleichen, kann man durch die Löcher *x* hindurch die Elektrodenenden mit Kohlenpulver bestreuen.

Wie ein Vergleich mit Figur 42 zeigt, ist dieser Apparat nur eine Ausführung des Siemens'schen Schmelzofens in grossem Maassstabe.

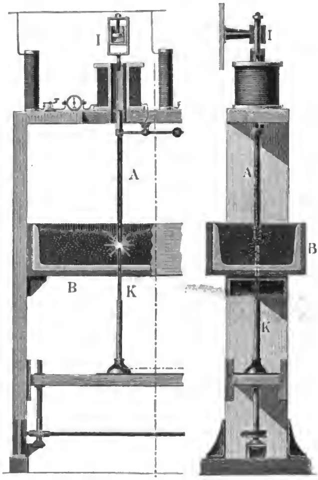
Um im Anschlusse hieran die übrigen Vorschläge zur Verwerthung des elektrischen Lichtbogens zu erledigen, sei zunächst ein Apparat von Menges (D.R.-P. Nr. 40354 v. 16. Jan. 1886) erwähnt. Man denke sich eine Bogenlampe, deren untere feststehende Elektrode im Boden eines aus leitendem Materiale bestehenden Tiegels angebracht ist, während die obere, durch den Tiegeldeckel ragend, mittels eines geeigneten Mechanismus stets in passender Entfernung von der ersteren hängend gehalten wird. Diese bewegliche Elektrode besteht aus einem zusammengepressten Gemische eines geeigneten Elektricitätsleiters, wie z. B. Kohle und dem zu reducirenden Metalloxyde. Der ganze Apparat kann auch in einen verschliessbaren Kessel eingehängt werden, um die Schmelzung unter Druck vornehmen zu können. Figur 44 zeigt die Art des Aufhängens und die auf dem Kesseldeckel anzubringenden Ventile, Manometer und Klemmschrauben.



44

Kleiner-Fiertz will die Doppelfluorverbindungen des Aluminiums im Lichtbogen schmelzen und zersetzen. Die Elektroden des

Apparates, Figuren 45 und 46, tauchen in einen mit Kryolith gefüllten und mit Bauxit oder Thon ausgefütterten Behälter *B* ein. Die negative *(K)* ist in verticaler Richtung verstellbar während die Stellung der positiven *A* durch einen belasteten Hebel und ein Solenoid geregelt werden soll. Die Bewegungen des letzteren werden durch einen oberhalb angebrachten und in eine Flüssigkeit tauchenden Kolben *i* begrenzt und gehemmt.



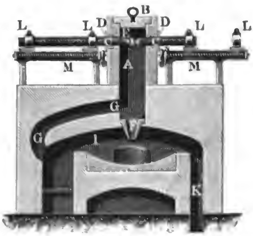

45 46

Welche Vortheile dieser Apparat vor dem Siemens-schen haben soll, ist schwer einzusehen. Meines Wissens sind die praktischen Erfolge des Verfahrens selbst sehr hinter den Erwartungen des Erfinders zurückgeblieben. Ein regelmässiges Arbeiten mit einer Substanz, welche zwar verhältnissmässig leicht zum Schmelzen gebracht werden kann, aber bei der auf einen so kleinen Punkt concentrirten Wärmewirkung des Lichtbogens in der nächsten Nähe mit kaltem Material zu Krusten zusammenzubacken Gelegenheit findet, ist absolut undenkbar. Eine Stromunterbrechung wird wohl häufiger wegen „Festfrierens“ der Elektroden erforderlich geworden sein, als wegen vollendeter Zersetzung einer in der Umgebung der Elektroden befindlichen genügenden Menge Doppelfluorid.

Graban's Verfahren und Apparate zur Schmelzung oder auch Reduction mittels des elektrischen Lichtbogens (D.R.-P. Nr. 44511 vom 23. Nov. 1886) haben die besonders bei Kleiner-Fiertz erwähnten Nachtheile nicht aus dem Wege geräumt. Es hat sogar den Anschein, als müssten sich dieselben noch in erhöhtem Maasse fühlbar machen, resp. gemacht haben.

Das Schmelzgut soll unterhalb des Niveaus der flüssigen, gleichzeitig einen Pol bildenden Masse in den Schmelzraum (Tiegel) durch Rohre eingeführt werden.

Es sind in den Abbildungen der genannten Patentschrift verschiedene Modificationen illustrirt, welche gestatten, das zu reducirende Material getrennt von dem eventuell zu legirenden oder beide gemeinschaftlich ohne Unterbrechung zu ergänzen. Das zu legirende Metall übernimmt auch gleichzeitig die Stromzuführung. Durch eine Abflussöffnung wird die Polmasse auf constanter Höhe erhalten. Die Abbildungen und eine genauere Beschreibung dieser Apparate dürften aus oben angeführten Gründen hier kaum vermisst werden.



47

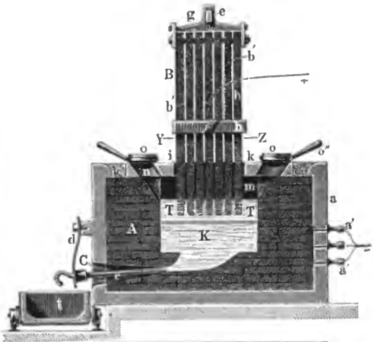
Der Apparat von Gerard-Lés-cuyer in Figur 47 (D.R.-P. Nr. 48040) bildet eine sehr gute Illustration zu der bereits erwähnten englischen Patent-Anmeldung von Johnson vom Jahre 1853. Statt die Erze mit Kohle gemengt durch den Lichtbogen fallen zu lassen, presst er Kupfer, Thonerde und Kohle mit Theer zu Barren und benutzt diese als Elektroden bei der Erzeugung des Lichtbogens. Im übrigen kann jedoch ganz auf Johnson's Patent-Beschreibung verwiesen werden (S. 65).

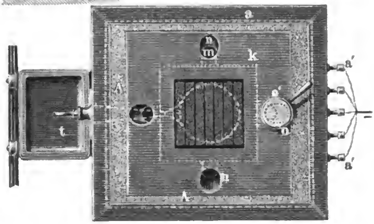
### c) Die Erhitzung und gleichzeitige Zersetzung der Thonerde durch den Strom.

Wenn auch im Lichtbogen beide Bedingungen: Erhitzung und Elektrolyse geschaffen sind, so ist eine erfolgreiche Ausnutzung derselben für elektrometallurgische Zwecke bis jetzt noch nicht gelungen. Die Gründe sind zum Theil schon erwähnt. Die selbst in einem schwachen Lichtbogen herrschende Temperatur ist höher, als wir sie zur Ausführung auch schwieriger Zersetzungen nöthig haben. Dazu kommt, dass dieses Uebermaass an Wärme auf einen sehr kleinen Punkt concentrirt ist. Will doch ein Konsortium von Erfindern den Lichtbogen durch Magnete auseinanderziehen, um die Wärmewirkung auf eine grössere Fläche auszudehnen (Rogerson, Statter und Stevenson D.R.-P. Nr. 43470). Die Wärmewirkung auf eine grössere Fläche zu vertheilen ist, wie unter a) erörtert wurde in einfacherer Weise zu erreichen. An derselben Stelle wurde aber auch darauf hingewiesen, dass die Reduction der Thonerde durch elektrisch erhitzte Kohle kein brauchbares Metall liefere. Dass sich diese Schwierigkeit überhaupt aus dem Wege räumen lasse, ahnte wohl auch Héroult nicht, als er seine Patente auf einen

Apparat „zur continuirlichen Erzeugung von Legirungen des Aluminiums und ähnlicher Metalle“ anmeldete. Er erhitzt nicht wie **Cowles** die zur Reduction der Thonerde erforderliche Kohle sondern die zu reducirende Thonerde durch den elektrischen Strom. Dieselbe wird auf diese Weise geschmolzen und im Flusse erhalten und gleichzeitig elektrolysirt. Der Apparat (Figuren 48 u. 49) wird von der **Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft** folgendermassen beschrieben (D. R.-P. Nr. 47165, vom 8. December 1887):

48




49

Ein auf dem Boden isolirt aufliegender oben offener Kasten *a* aus Eisen oder anderem Metalle wird mit einer starken Ausfütterung *A* von Kohlenplatten versehen, welche unter sich durch einen Kohlenkitt verbunden werden. Dieser Verbindungskitt kann beispielsweise Theer, Zuckersyrup oder Fruchtzucker sein. Der das Bassin *A* umschlossen haltende Kasten *a* soll auch gut leitend sein. Will man eine sehr günstige Leitungsfähigkeit erzielen durch innigste Berührung der äusseren Bassin-Kohlenwände mit der Innenwand des Kastens *a*, so wird derselbe um den Kohlentiegel *A* herum gegossen, um durch das Erkalten die innigste Berührung mit der Kohle zu erzielen.

Im Kasten *a* befinden sich eine Anzahl Stifte *a'* aus Kupfer, welche den negativen elektrischen Strom mit geringstem Widerstande nach innen zum Bassin *A* führen. In dieses taucht die genannte positive Elektrode *B*, deren einzelne Kohlenstäbe entweder auf einander gelegt

oder mit Zwischenräumen versehen sind, welche dann mit leitendem Materiale (Kupfer oder weicher Kohle) ausgefüllt sein müssen.

Am oberen Ende sind die Kohlenplatten *b* durch das Rahmenstück *g* zusammengefasst, dessen Oese *e* zum Einhängen in eine Kette dient, mittels welcher das Kohlenbündel *B* eingestellt (d. h. in seine Stellung gebracht) und höher oder tiefer gestellt werden kann. Das die Peripherie des Kohlenbündels umschliessende Rahmenstück *h* ist mit den nöthigen Klemmvorrichtungen, wie Schrauben u. dgl. zur Fixirung des positiven Kabels versehen.

Mit Ausnahme eines für die senkrechte Bewegung des Kohlenbündels nöthigen Spielraumes *i* wird die Oeffnung des Bassins *B* durch Graphitplatten *k* überdeckt, worin einige Oeffnungen *n* zur Materialeinführung sind. Entsprechend diesen Oeffnungen *n* sind an den Seitenwänden des Bassins nöthigenfalls auch die Aussparungen *m*. Diese Kanäle *mn* dienen auch für die Ableitung der sich im Bassin entwickelnden Gase. Die mit einer Einfassung $o'$ sammt Griff $o''$ versehenen beweglichen Platten *o* dienen zum Zudecken der Löcher *n* während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Graphitplatte *k* und dem Rande des Kastens *a* ist eine Ausfüllung $k'$ von Holzkohlenpulver.

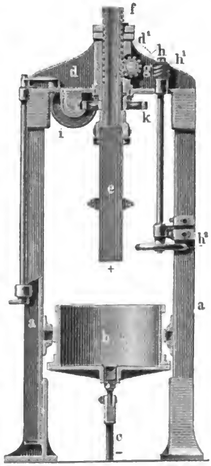
Zum Beginne der Operation bringt man zuerst Kupfer, und zwar vortheilhafter Weise in zerkleinertem Zustande in das Bassin *A*; das Kohlenbündel *B* wird hierauf dem Kupfer entgegen gebracht, der Strom geht durch das Kupfer und bringt dasselbe zum Schmelzen. Sobald das als negativer Pol dienende Bad aus flüssigem Kupfer vorhanden ist, bringt man auch Thonerde in das Bassin und hebt das Bündel *B* noch etwas höher. Nun geht der Strom durch die Thonerde, welche schmilzt und sich zersetzt. Der Sauerstoff geht an die Kohle *b* und verbrennt dieselbe, so dass Kohlenoxydgas aus dem Bassin entweicht. Das Aluminium scheidet sich aus seiner Sauerstoffverbindung ab und geht an's Kupfer, so dass direkt Aluminiumbronce erzeugt wird. Man speist nun das Bassin ganz nach dem Fortschreiten der elektrolytischen Metallgewinnung weiter, und zwar stetig oder mit Unterbrechungen, sowohl mit Kupfer als mit Thonerde.

Das Kohlenbündel muss, wie bereits erwähnt, entsprechend dem Widerstande höher oder tiefer gestellt werden. Diese Höhenregulirung kann übrigens auch automatisch stattfinden, indem man die das Kohlenbündel *B* tragende Kette z. B. mit einem reversiblen-dynamoelektrischen Motor (der vom Ampèremeter aus regulirt wird) in Verbindung setzt, welcher als elektrischer Regulator wirkt.

Zum Ablassen der angesammelten flüssigen Aluminiumbronce wird die mit Kohle ausgefütterte Blockform *l* unter das Stichloch *C* gebracht und der Kohlenstab *c* so lange aus dem Stichloche entfernt bis die Form gefüllt ist.

Dass auch in diesem Apparate die Gefahr des „Einfrierens“ der Pole nicht ausgeschlossen ist, beweist Kiliani's Patent (D.R.-P. Nr. 50508), welches eine Vorrichtung zum Gegenstande hat, eine oder beide Elektroden bei der Elektrolyse feuerflüssiger Körper concentrisch oder excentrisch rotirend zu bewegen und in ihrer Entfernung von einander zu verstellen.

Die Säulen *a* (Figur 50) tragen das Gefäss *b* für die feuerflüssig zu elektrolysirende Masse; in dasselbe wird durch die Leitung *c* der negative Strom von unten eingeführt. Die Brücke *d* der beiden Säulen hat die Vorrichtung zum Halten und Bewegen der positiven Elektrode *e*. Im Kopf $d^1$ ist die Elektrodenspindel *f*, deren Vertricalquerschnitt die zahnstangenartige Form für den Eingriff mit den Zahnkölbchen *g* hat, welches durch das Schneckengetriebe $hh^1$ vom Handrädchen $h^2$ aus bewegt wird. Die Zähne und Zahnlücken der Spindel *f* sind als Ringe und Rinnen auf dem ganzen Umfang der Spindel ausgebildet, so dass auf die Spindel in jeder Drehstellung der letzteren vermittels des Kölbchens *g* wie auf eine Zahnstange eingewirkt werden kann. Auf der Spindel *f* ist ein Schneckenrad *k* so aufgekeilt, dass die Spindel sich in der Richtung der Bohrung des letzteren verschieben kann; mit dem Schneckenrad *k* ist die Schnecke *i* in Eingriff, welche auf der Achse der Antriebsscheibe *l* liegt. Die Zuleitung des positiven Stromes geschieht durch Bürsten in der Bohrung der Elektrodenspindel. Von der Schneckenwelle aus wird die tauchende Elektrode also in beständiger Drehung erhalten, während vom Handrad $h^2$ aus die Höher- oder Tieferstellung derselben bewerkstelligt wird.

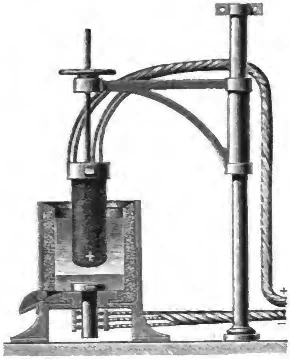


50

Die weiteren Versuche der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft[1] zu Neuhausen haben nun auch die Möglichkeit der

[1]) Dies ist der jetzige Name der früheren Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft.

Gewinnung eines für praktischen Gebrauch genügend reinen Aluminiums festgestellt. Zu diesem Zwecke hat der Apparat eine geringe Aenderung erfahren, nämlich insofern, als man nicht mehr den ganzen Tiegel zur Kathode benutzt, sondern den negativen, aus Metall (Aluminium?) hergestellten Pol durch den Boden des Gefässes eintreten lässt (Figur 51). Der Tiegel soll anfangs mit etwas Kryolith beschickt werden (Industries 1890, vol. VIII p. 499), und wird dann mit fortschreitender Zersetzung Thonerde nachgefüllt. Die Gefässwandungen sind wie bei den alten Apparaten mit Kohle ausgesetzt.



51

Ausser dem Neuhausener Werke arbeitet eine zweite Fabrik zu Froges (Isère) bei Grénoble in Frankreich nach diesem Verfahren. Hier stehen vier Dynamomaschinen mit je 15 Volt und 6000 Ampère zur Verfügung, für deren Betrieb vorläufig zwei Turbinen à 300 und eine à 100 HP vorhanden sind.

Es bedarf wohl kaum eines Hinweises für den unparteiischen Beurtheiler, dass das Héroult'sche Verfahren von der in den Cowles'schen Patentschriften beschriebenen Reductionsmethode der Thonerde von Grund aus abweicht. Ebenso klar ist es, dass, sofern nur die Reduction der Thonerde in Betracht kommt, Héroult für sein Verfahren eine gewisse Originalität beanspruchen kann, welche der Erfindung der Gebrüder Cowles vollständig abgeht. Ich habe bereits unter a) hervorgehoben, worin das Verdienst der Gebrüder Cowles besteht und in welchen Punkten ihre Ansprüche zu weit gehen. Wenn nun Anhänger dieser Herren in dem Heroult'schen Verfahren eine Verletzung amerikanischer Patentrechte erkannt wissen wollen, so ist die Grenze der Mässigung damit in mehr als verzeihlicher Weise überschritten. Es möge daher zum Schluss der durchaus sachlich gehaltene Vergleich des sogenannten Cowles'schen mit dem Héroult'schen Verfahren hier Aufnahme finden, welchen die Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft zu Neuhausen bei der Beschreibung ihrer Anlagen und Producte veröffentlicht.

Cowles.

1. Cowles' Erfindung besteht in der Mischung des zu schmelzenden Körpers mit einem andern Körper von schlechtem Elektricitätsleitungsvermögen.

2. Cowles' elektr. Schmelzung der Thonerde ist eine sekundäre. Er erhitzt durch den Strom primär nur die beigemischte Kohle und das Kupfer (analog der Erhitzung eines Glühlampenfadens) und erst sekundär wird die in den Leitern erzeugte Hitze auf den Nichtleiter, die Thonerde, übertragen.

Auch wenn die Thonerde geschmolzen und dadurch leitend geworden ist, muss, wo Kupfer und Kohle zugegen sind, die Hauptmasse des Stromes durch letztere (als die besseren Leiter) gehen.

3. Cowles hat zwischen seinen Elektroden eine unmittelbare leitende Verbindung (Kurzschluss) durch Leiter erster Klasse (Kohle und Kupfer).

4. Bei Cowles ist die Abscheidung des Aluminiums aus der Thonerde hauptsächlich nur auf eine rein chemische Wirkung von Kohle, Kupfer und Thonerde aufeinander unter dem Einfluss kolossaler Temperaturen zurückzuführen.

Héroult.

1. Héroult hat überhaupt keine Mischung von Leitern und Nichtleitern, sondern bei ihm geht der Strom durch reine, unvermischte Thonerde.

2. Bei Héroult wird die Thonerde primär durch den Strom im Schmelzen erhalten. Héroult hat keine Zwischenkörper von schlechtem Leitungsvermögen, welche die Wärme erst übertragen müssen. Bei ihm leistet der Strom in ein und demselben Körper die Arbeit der gleichzeitigen Erhitzung und elektrolytischen Zersetzung (analog der Erhitzung und gleichzeitigen Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz).

Durch ein Uebermaass an Strom wird die Thonerde überhitzt, so dass die neu aufgegebene Thonerde momentan gelöst und dadurch leitend gemacht wird.

3. Héroult hat zwischen seinen Elektroden keine unmittelbare leitende Verbindung durch Leiter erster Klasse, sondern nur durch einen Leiter zweiter Klasse (Elektrolyt).

4. Bei Héroult ist die Abscheidung des Aluminiums aus der Thonerde auf Elektrolyse der letzteren zurückzuführen.

# B. Schwermetalle.

## 1. Allgemeines.

Die Eigenschaften der nun folgenden Metalle, soweit deren elektrolytische Darstellung oder Raffination überhaupt angezeigt ist, gestatten die Verwendung wässriger Lösungen der entsprechenden Metallsalze.

Einen Uebergang von den bisher behandelten Metallen zu dieser Gruppe bilden Chrom und Mangan.

Der zu ihrer Darstellung erforderliche Apparat ist bereits bei den Darstellungsmethoden der Erdalkalimetalle (S. 38) beschrieben und bleibt hier nur noch übrig, nachzutragen, dass die Reduction dieser Metalle aus den concentrirten, bis zum Kochen erhitzten Chlorürlösungen schon bei einer Stromdichte von 6,7 Ampère per □ cm erfolgt (Bunsen: Poggendorff's Annalen Bd. XCI, 1854, S. 619).

Diese Darstellungsweise, so interessant dieselbe vom wissenschaftlichen Standpunkte auch sein mag, wird in der chemischen Praxis wohl kaum Anwendung finden können. Einmal liefert sie trotz aller Vorsicht niemals vollständig oxydfreies Metall und zweitens wird der durch die bedeutende Stromdichte bedingte Widerstand des Bades ein so grosser, dass der Aufwand an Kraft bei dem heutigen Preise dieser Metalle zu schwer in's Gewicht fällt.

Die übrigen Metalle dieser Gruppe lassen sich durchweg bei verhältnissmässig sehr geringer Stromdichte und auch bei gewöhnlicher Temperatur aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze fällen. Es können daher einige in ihren Einzelheiten allgemein brauchbare Apparate und Hülfsmittel vor der Beschreibung der speciellen Gewinnungsmethoden der einzelnen Metalle an dieser Stelle Besprechung finden.

Zu Niederschlagsgefässen werden sich mit Rücksicht auf die jetzt allgemein gebräuchlichen Grössen für saure Flüssigkeiten wohl ausschliesslich Holzgefässe empfehlen; bei Verwendung von alkalischen

Elektrolyten sind in den meisten Fällen eiserne Gefässe vorzuziehen. Steingutbehälter kommen wegen der beschränkten Dimensionen, in welchen dieselben ausgeführt werden können, kaum mehr in Betracht.

Die Rücksicht auf einfache Herstellung und Anordnung der Elektroden verlangt einen rechteckigen Querschnitt der Bäder. Die Nachtheile cylindrischer Zellen, Raumverschwendung, unbequeme Anordnung und schwierige Herstellung der Elektroden werden durch keinerlei Vortheile aufgewogen.

Die Holzgefässe müssen aus kräftigen, 30 bis 50 mm dicken Bohlen zusammengefügt werden. Sollen die Kästen innen mit Blei ausgelegt werden, so genügt Tannenholz; für jede andere Auskleidung ist ein dichteres Baumaterial anzurathen (z. B. Pitch-Pine-Holz).

Auf eine Beschreibung der Ausführung der Zimmrer- und Bleilötherarbeiten, sowie der Technik des Auskleidens, Dichtens und Imprägnirens derartiger Behälter muss ich hier verzichten, werde jedoch auf einige Constructionseigenthümlichkeiten noch bei Besprechung der Anordnung der Elektroden zurückkommen.

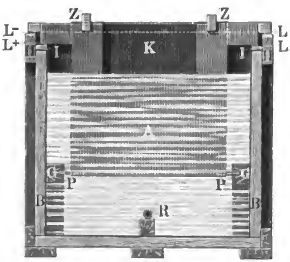
Von den Elektroden beanspruchen die Anoden die grösste Aufmerksamkeit. Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, dass je vollständiger die Wirkungen des Stromes an den beiden Elektroden ausgenutzt werden, desto grösser der aus einem gegebenen Strome erzielbare Nutzen sei. Mit der Abscheidung der Metalle an der Kathode geht die Entstehung elektronegativerer Elemente oder Atomgruppen an der Anode Hand in Hand. Wenn schon die directe oder indirecte Verwerthung dieser Anionen, welche sich zumeist noch durch ihre kräftige oxydirende Wirkung, besonders im statu nascendi auszeichnen, geboten erscheint, so liegt es um so mehr im Interesse des Elektrometallurgen, die positiven Pole der Zersetzungszellen bis zu ihrer Erschöpfung mit Arbeit zu belasten, als dieses das beste Mittel gegen alle Folgen von Polarisation ist. Derselbe Strom, welcher ein Metalloxyd an der Kathode reducirt, kann nicht nur eine dieser Reductionsarbeit äquivalente Menge von Oxydationsarbeit an der Anode verrichten, nein, die Vereinigung dieser beiden Arbeiten ist die erste Forderung, welche man an einen rationellen elektrometallurgischen Process stellen muss. Die für jeden einzelnen Process erforderliche elektromotorische Kraft wird durch Vereinigung beider ganz wesentlich reducirt. Der erzielte Vortheil ist ein doppelter, jeder einzelne Process reducirt die Kosten des andern.

Die Abscheidung von Metall ist ja der Zweck aller elektrometallurgischen Processe, mithin ist für Reductionsarbeit stets gesorgt.

In den meisten Fällen fehlt es auch nicht an Oxydationsarbeit. Mit dem einfachsten dieser Fälle haben wir es bei der Raffination von Rohmetallen zu thun. Dieselben werden, in Platten gegossen, als sogenannte lösliche Anoden in die Bäder eingehängt.

In demselben Maasse wie an der Kathode Metall abgeschieden wird, wird an der Anode Metall oxydirt und gelöst.

Der Einfachheit dieses Vorganges entsprechend, ist auch die Herstellung und Anordnung der Elektroden eine Arbeit, welche kaum irgend welche Schwierigkeiten bereiten dürfte. Das Rohmetall gelangt aus dem Schmelzofen direct in Formen, welche 15 bis 30 mm dicke Platten mit zum Aufhängen geeigneten Ansätzen liefern, wie aus Figur 52 ersichtlich ist. Dieselbe Figur zeigt auch die Anordnung der Kathoden. *B* ist ein mit Blei ausgelegter Holzbottich. Auf den Längswandungen desselben sind die mit einem nichtleitenden, Wasser nicht durchlassenden Stoffe überzogenen oder imprägnirten Holzleisten *I I* angebracht. Neben denselben an der Aussenseite des Bottichs entlang laufend, liegen die vor dem Eindringen von Feuchtigkeit in gleicher Weise geschützten Holzbohlen *H H*. Auf *I I* sind die Flachkupferstreifen *L+ L+* zur Stromzuleitung, auf *HH* die aus gleichem Materiale hergestellten Stromableitungen *L- L-* befestigt. Auf diesen ruhen dann wieder die Elektroden und zwar auf *L+* die Anoden *A*, auf *L-* die Kathoden *K*. Die gewünschte Entfernung zwischen den Elektroden wird durch die ausgezahnten Holzlatten *ZZ* und durch einen innerhalb des Bottichs *B* angebrachten mit Holzpflöcken *PP* versehenen Rahmen *G* innegehalten. Das Rohr *R* dient zur Zuführung des Elektrolyten; es ruht auf Klötzen, und ist an der dem Boden des Bottichs zugewandten Seite mit kleinen Oeffnungen versehen, welche den dicken Flüssigkeitsstrahl auf die ganze Länge des Gefässes vertheilen.

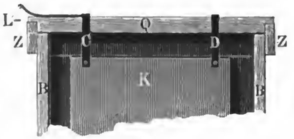


52

In Figur 52 konnte die Kathode und die Art ihrer Anordnung nicht deutlich zur Anschauung gebracht werden; die Figuren 53, 54, 55, 56 geben daher einige Specialconstructionen. Zur Herstellung der Kathoden verwendet man in der Regel Bleche aus der Metallsorte, welche niedergeschlagen werden soll; und zwar kann man derartige

Bleche direct an einem kräftigen Metallstabe befestigen und an diesem in die Bäder hängen, wie es durch Figur 52 angedeutet wird. Bei grossen Anlagen wird man aber darauf bedacht sein müssen, mit der Verwendung von Metalltheilen in möglichst sparsamer Weise vorzugehen. Statt an Metallschienen, welche zur Erreichung einer gewissen Stabilität stärker gewählt werden müssen, als für die Stromzuleitung erforderlich ist, hängt man die Kathodenbleche vortheilhafter an Holzleisten auf und stellt die Verbindung der Elektroden mit der Hauptleitung durch verhältnissmässig schwache Kupferblechstreifen her.

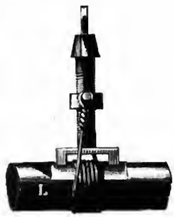
In Figur 53 hängt die Kathode $K$ an den Kupferblechstreifen $C$ und $D$. Beide sind an der Holzleiste $Q$, welche durch die gezahnten Latten $Z$ in ihrer Lage gehalten werden, befestigt. $C$ ist auf dem oberen Rande der Leiste umgebogen und läuft von hier nach der Hauptleitung $L-$, auf welcher er, noch einmal in rechtem Winkel umgebogen, durch die in den Figuren 54 und 55 in etwa halber natürlicher Grösse dargestellte Vorrichtung befestigt wird. Dieselbe bedarf kaum einer Erläuterung. Zieht man jedoch vor, die Verbindung der Elektroden mit der Hauptleitung nach der in Figur 52 angedeuteten Art herzustellen, so braucht man die Kupferblechstreifen nur auf dem oberen Rande der Holzleisten entlang um die Enden derselben herum so weit auf die unteren Seiten zu führen, dass Verbindung mit den Leitungen hergestellt wird (Figur 56).



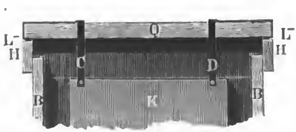
53



54



55



56

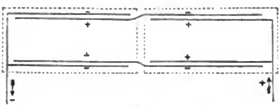
Bisher sind von den löslichen Anoden nur solche in Betracht gezogen, welche aus den reineren Sorten Rohmetall bestehend, eine ziemliche Zähigkeit besitzen. Man hat aber auch und zwar nicht ohne Erfolg den Versuch gemacht, die mehr oder weniger concentrirten

Schwefelverbindungen der Metalle, in Platten geformt, als Anoden zu benutzen. Bei Verwendung so spröden, zerbrechlichen Materials muss man natürlich zufrieden sein, beim Gusse unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln zusammenhängende Platten zu erhalten, und muss auf die Bequemlichkeit des Aufhängens derselben in den Bädern, wie es in den vorerwähnten Fällen möglich war, verzichten. Man stellt dieselben innerhalb der Niederschlagsbottige auf Holzleisten, welche wiederum in ausgezahnten Holzbohlen ruhen. Letztere haben gleichzeitig den Zweck, die Entfernungen zwischen den Elektroden aufrecht zu erhalten. An den Seiten werden die Platten durch ein mit Pflöcken versehenes Holzgestell in ihrer Lage gehalten. Ein derartiges Gestell wurde schon in Figur 52 veranschaulicht; dasselbe muss in diesem Falle nur etwas höher in dem Gefässe liegen, als dort gezeigt wurde.

Die Stromzuleitung zu diesen Platten besorgt ein Streifen Metallblech, welcher selbstverständlich schon vor dem Gusse in der Form angebracht werden muss, und zwar der Art, dass er etwa bis zur halben Tiefe in die zu formende Platte eintaucht. Das aus der Platte hervorragende Ende des Blechstreifens muss so lang sein, dass es sich in der in Figur 53 illustrirten Weise seitwärts mit der Hauptleitung verbinden lässt.

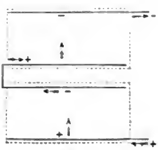
Nach einem Vorschlage von Stolp soll in Platten aus so sprödem Materiale ein Drahtnetz eingegossen werden, welches gleichzeitig zur Stromzuleitung und zum Aufhängen der Platten dienen soll. Billiger als das vorerwähnte Verfahren wird sich dieses Hülfsmittel gewiss nicht stellen.

Die Verschiedenheiten in der Anordnung der Elektroden, wie sie aus den Figuren 52-56 ersichtlich sind, bedingen natürlich auch Abweichungen in der Art der Hintereinanderschaltung der Bäder.



57

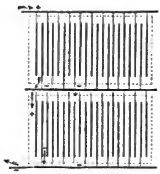
Figur 57 zeigt die Lage der Stromleiter für zwei nach Figur 52 construirte Bäder.



58

Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, dass die Anoden sowohl wie die Kathoden nur an je einer Seite mit der Stromhauptleitung in Verbindung gebracht zu werden brauchen. Die Anordnung und Verbindung der Stromleiter ergiebt für diesen Fall ein wesentlich einfacheres Bild wie Figur 58 zeigt.

Die in Figur 53 illustrirte Anordnung erfordert nachstehende Schaltung der Bäder (Figur 59). An Material für Hauptleitungen wird, wie man sieht, ganz bedeutend gespart, dafür ist aber eine grosse Anzahl kleiner Verbindungen erforderlich, deren Herstellung und Anordnung die eben erwähnten Ersparnisse ziemlich genau wieder aufwiegen werden. Trotzdem ist diese Art der Schaltung stets zu empfehlen, wenn das Material der Elektroden ein Aufhängen derselben auf die Leitungen nicht zulässt.



59

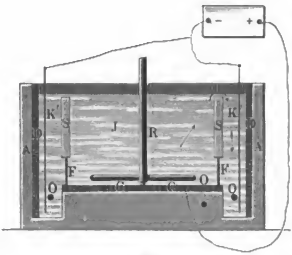
Ein noch roheres Material, also die natürlich vorkommenden Erze zur Herstellung von Anoden zu benutzen, scheint bisjetzt keinen rechten Erfolg gehabt zu haben. Blas und Miest (Blas et Miest, Essay d'application de l'Electrolyse à la métallurgie. Paris 1882, Gauthier-Villars) schlugen im Jahre 1882 vor, aus gekörnten Erzen durch hohen Druck und Erhitzen Platten zu formen, und diese als Anoden zu verwenden. Wenn schon bei den aus reinen geschmolzenen Schwefelverbindungen bestehenden Anoden über Betriebsstörungen in Folge von vorzeitigem Verfallen und Bruch der Platten Klage geführt wird, so war eigentlich gar nichts anderes zu erwarten, als dass diese Uebelstände sich bei zusammengepressten, höchstens noch etwas zusammengesinterten und in ihrer chemischen Zusammensetzung ganz verschiedenartigen Gemengtheilen in wesentlich erhöhtem Maassstabe bemerkbar machen würden. Diese Voraussetzung hat sich denn auch überall, wo die praktische Ausführung dieses Vorschlages versucht wurde, erfüllt.

Auch der von Marchese (D. R.-P. Nr. 22429 vom 2. Mai 1882) in seiner Patentschrift vertretene Gedanke, das grobkörnige Erz in Kästen mit durchlochten Seitenwandungen zu füllen, diese in elektrische Zersetzungsgefässe einzuhängen und den Kasteninhalt durch Auflegen von mit dem positiven Pole einer Elektricitätsquelle verbundenen Metallklötzen zur Anode zu machen, hat sich ebensowenig bewährt. Schon Blas und Miest machen darauf aufmerksam, dass, sobald der Contact der mit einem Elektricitätsleiter in directer Berührung befindlichen Erztheile, z. B. durch während der Elektrolyse sich abscheidenden Schwefel, unterbrochen wird, damit auch das noch unzersetzte Erz der Einwirkung des Stromes und des Anions entgeht.

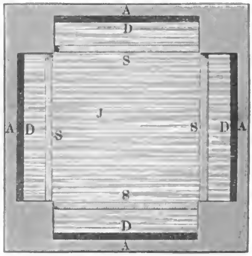
Durch die Apparate und Methoden von Cassel (U. S.-P. Nr. 300950 und 300951 vom 24. Juni 1884), Body (U. S.-P. Nr. 333815 vom 5. Januar 1886), Stolp (D. R.-P. Nr. 41061 vom 12. November 1886), Liepmann (U. S.-P. Nr. 362022 vom 26. April 1887, und D. R.-P.

Nr. 38 774 vom 14. Mai 1886 auf den Namen der Cassel Gold-Extracting-Company; s. auch Dingler's Polyt. Journal Bd. CCLXV, 1887, S. 444) und anderen sollen möglichst günstige Bedingungen geschaffen werden, aus den mit der Anode in Berührung befindlichen Erzen die Metalle durch ein kräftig oxydirend wirkendes Anion resp. Oxydationsproduct der Elektrolyten auszuziehen. Dieser Zweck wird nicht erreicht. Der einfachste und immerhin nicht ganz unbrauchbar zu nennende der oben erwähnten Apparate ist der von Body.

Das Gefäss *A* (Figuren 60 und 61) besteht aus Portland-Cement und ist innen und aussen mit einem wasserdichten Anstriche versehen. Die Scheidewände *S*, aus demselben Materiale, reichen nicht ganz bis




60




61

auf den Boden. In die hierdurch entstehenden Zwischenräume sind Platten aus für Wasser durchdringlichem Material (z. B. Filz) eingelassen. Die erhöhte Bodenfläche ist mit Kohlenplatten *C* belegt, welche mit dem positiven Pole einer Stromquelle in Verbindung stehen. Auch sollen die inneren Flächen der Aussenwandungen des Zersetzungsgefässes mit Kohle *D* bedeckt werden, was allerdings mindestens überflüssig ist. Als Kathoden werden die Metallbleche *K* in die durch die Scheidewände *S* abgegrenzten äusseren Räume eingehängt. Als Elektrolyt soll eine Lösung von Ferrisalzen und Kochsalz dienen. Das Erz, welches schon vorher mit einer solchen Lauge angefeuchtet und wiederholt durchgearbeitet ist, wird in den Innenraum *I* gebracht und hier während der Dauer der Elektrolyse durch den Rührer *R* in Bewegung gehalten. Die Flüssigkeit tritt durch die Oeffnung *O* in dem erhöhten Bodentheile ein, nimmt den durch die Pfeile angedeuteten Weg über die Scheidewände *S* hinweg, um dann schliesslich nach dem Durchfliessen der Kathoden-

räume bei *o* auszutreten. Während die Lauge langsam diesen Weg zurücklegt, sollen sich folgende chemische Processe abspielen:

1) Die im Erze enthaltenen Metalle werden durch die Ferrisalze in Lösung gebracht, indem letztere zu Ferrosalzen reducirt werden.

2) Das gelöste Metall wird auf den Kathoden wieder gefällt.

3) Das an der Anode in Freiheit gesetzte Chlor oxydirt die zuerst entstandenen Ferrosalze wieder zu Ferrisalzen. Jeder Ueberschuss an Chlor soll direct auf das über die Anodenplatten geschichtete Erz einwirken.

Möge dieses Beispiel genügen. Will man die Zersetzung der Metallverbindungen durch Eisensalze oder andere leicht reducirbare und wieder zu oxydirende Salze vermitteln, so thut man besser die Erze oder Hüttenproducte aus den elektrolytischen Zersetzungszellen wegzulassen. Wir kommen damit zu einer anderen Art der Ausnutzung der Anodenarbeit, welche dahin geht, oxydirbare Elektrolyten zu benutzen oder dem Elektrolyten oxydirbare Substanzen zuzusetzen, deren Oxydationsproducte sich wieder nutzbringend verwenden lassen. Diese Arbeitsweise bedingt unlösliche Anoden. Als geeignetes Material zur Herstellung derselben empfiehlt sich in erster Linie Kohle, unter gewissen Verhältnissen eigenen sich aber auch Metalle dazu. So kann man zum Beispiel in Lösungen, welche freie Schwefelsäure oder Metallsulfide enthalten, Bleiplatten, in den meisten alkalischen Flüssigkeiten Eisenplatten ohne jede Gefahr für die Reinheit des abzuscheidenden Metalles als Anoden nehmen.

Als Beispiel dieser Gruppe elektrolytischer Metallgewinnungsmethoden kann das Verfahren von Siemens & Halske hier genannt werden. Ausführlich wird dasselbe bei Zink und Kupfer behandelt werden. Es stützt sich auf folgende Thatsachen: Lässt man die mit Ferrosulfat gemischte Lösung des zu gewinnenden Metalles zuerst durch den Kathoden-, dann durch den Anodenraum einer durch eine poröse Scheidewand in zwei Theile getheilten Zersetzungszelle fliessen, so wird in dem ersteren Raume das gewünschte Metall abgeschieden, während in dem anderen das Ferro- zu Ferrisulfat oxydirt wird. Letzteres wird dann ausserhalb dieses Apparates zur Umsetzung der Schwefelverbindungen des zu gewinnenden Metalles benutzt und tritt mit der Lösung des letzteren wieder als Ferrosulfat in den Apparat ein.

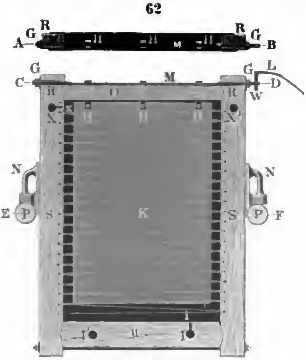
Derartige Reactionen lassen sich aber nur dann neben einander mit Erfolg durchführen, wenn Anoden- und Kathodenraum derartig von einander getrennt sind, dass sich die in beiden befindlichen Flüssigkeiten nicht mischen können. Die Herstellung der erforderlichen porösen Scheidewände kann ganz nach dem Muster der für die Melasseentzuckerung

gebräuchlichen Osmoseapparate geschehen, und wird der Apparat nach Art der Filterpressen montirt. In der That enthält eine Filterpresse neueren Systems die Vorbilder zu fast allen Constructionstheilen für einen elektrolytischen Zersetzungs-Apparat. In den nachstehenden Figuren 62 bis 65 werden die Bilder einer Filterpresse und eines Osmoseapparates sofort in die Augen fallen.

Der ganze Apparat besteht aus einer Anzahl von Holzrahmen *R*, welche, durch eine in horizontaler Richtung wirkende Schraubenpresse zusammengehalten, einen einzigen Bottich bilden, der durch zwischen die Rahmen gelegte Osmosepapierbogen oder andre geeignete Scheidewände in enge Zellen getheilt wird.

Ein solcher Rahmen ist in den Figuren 62 und 63 dargestellt, von denen erstere einen Verticalschnitt in der Richtung *AB* (Figur 63), die andere einen Horizontalschnitt in der Richtung *CD* (Figur 62) zeigt. Die Holzbohlen *S, S, U* bilden die Seiten- und Bodenwandungen der Zellen; sie sind 70-80 mm dick und 120 mm breit. Oben wird der Rahmen durch die 15-20 mm dicke und 75 mm breite Holzleiste abgeschlossen. In Figur 63 wird dieselbe durch den Flachkupferstreifen *M* verdeckt, dessen Breite gleich der Dicke der Holzleiste ist. Dadurch, dass man *O* und *M* nicht ganz in die Mittellinie des Rahmens legt, gewinnt man Raum genug

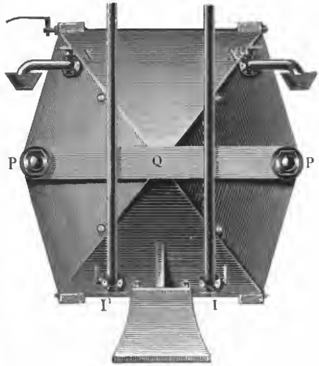
62




63

zur Einführung selbst starker Elektroden. An beiden Enden des Kupferstreifens *M* sind runde mit Schraubengewinden versehene Metallstäbe befestigt, so dass die Rahmen durch die Schrauben *G* zusammengehalten werden können. Einer dieser Stäbe ist so lang, dass in dem aus der Schraube hervorragenden Ende eine zur Aufnahme eines Metallkeiles passende Oeffnung angebracht werden kann. Dieser Metallkeil *W* ist an einem Stromleitungsdrahte befestigt, dessen anderes Ende mit einem zweiten Keile versehen ist, durch welchen mit einer Elektrode des nächsten Bades Verbindung hergestellt werden kann. Die Rahmen enthalten je vier Oeffnungen, welche, wenn sämmtliche Rahmen

in dem Apparate vereinigt sind, vier Längscanäle *I*, *I'*, *X*, *X'* bilden. Von den Canälen *I*, *X* führen engere Canäle *i*, *x* in die Kathodenräume, von *I'* und *X'* sind ebensolche Verbindungen mit den Anodenräumen hergestellt. Die zur Elektrolyse bestimmten Lösungen werden durch Canal *I* den Kathodenräumen zugeführt und fliessen durch *X* ab. Dem gleichen Zwecke dienen für die Anodenräume die Canäle *I'* und *X'*. Figur 62 zeigt eine an drei Metallbändern *H* aufgehängte Kathodenplatte *K*. Vermittels der Formstücke *N*, welche gleichzeitig als Handgriffe dienen, und an die Seitenwandungen *S* angeschraubt sind, werden die einzelnen Rahmen auf die etwa 100 mm starken Rundeisenstäbe *P* aufgehängt.



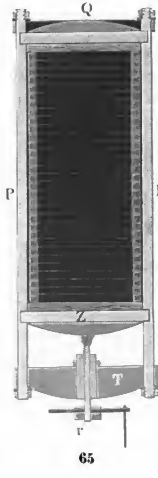
64

Diese werden wieder durch die Pressentheile *Q* und *T* (Figur 65) getragen, und werden in denselben durch Schrauben und Widerlager festgehalten. Das Zusammenpressen der Rahmen wird durch die Schraubenvorrichtung *r* und das ebenfalls auf *P* hängende Verschlussstück *Z* bewirkt. Figur 64 zeigt eine Vorderansicht des Presstheiles *Q*.

Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, dass man die Elektrolyten, statt sie in alle Anoden- resp. Kathodenzellen gleichzeitig eintreten zu lassen, von dem ersten in den zweiten, dritten und alle folgenden Anoden resp. Kathodenräume überführen kann. Die in die Holzwandungen einzulassenden Canäle müssen dann natürlich entsprechend verlegt werden.

Bezüglich eines anderen Apparates mit getrennten Anoden- und Kathodenzellen muss ich auf den Artikel Kupfer verweisen.

Die Verwendung von Scheidewänden in elektrolytischen Zersetzungsapparaten ist mit vielen



65

Schwierigkeiten verknüpft; sie erhöhen den Widerstand des Bades, und führen ihre Widerstandsfähigkeit, sowie leicht zu übersehende Undichtigkeiten zu den unangenehmsten Betriebsstörungen. So leicht manche Patentschriften über diesen Punkt hinweggehen, so schwierig ist die Arbeit mit porösen Scheidewänden.

Die Concentration der zur Verwendung kommenden Lösungen betreffend, gilt im allgemeinen der Erfahrungssatz, dass mit zunehmender Dichtigkeit der Lösung eines Salzes auch die Leitungsfähigkeit derselben wächst. Mit Thatsachen, wie sie Bunsen bei der Elektrolyse von Chromchlorürlösungen beobachtete, haben wir bei den hier in Betracht kommenden Fällen nicht zu rechnen. Er fand nämlich, dass unter sonst gleichen Verhältnissen die Metallabscheidung erst bei einer gewissen Concentration begann, während vorher Oxydul ausfiel.

Von grösster Wichtigkeit ist erklärlicher Weise die Wahl einer richtigen Stromdichte; es wird daher an Angaben hierüber bei der Behandlung der einzelnen Metalle nicht fehlen.

Wenn auch die durchschnittliche Tagestemperatur als Normaltemperatur für elektrometallurgische Processe in wässriger Lösung anzusehen ist, so kann doch, wie verschiedene Vorschriften für galvanostegische und analytische Zwecke zeigen, eine Temperatursteigerung oder Abkühlung unter Umständen von günstigem Einflusse auf die Qualität des auszuscheidenden Metalles sein. Ein Erwärmen der Lösungen in Folge zu grossen Widerstandes und grosser Stromdichte ist möglichst zu verhüten, aber selbstverständlich nicht durch künstliche Abkühlung des Elektrolyten, sondern durch geeignete Herabminderung des Widerstandes, durch Unschädlichmachen oder geschicktes Ausnutzen der während der Elektrolyse durch die Ionen hervorgerufenen elektromotorischen Gegenkraft.

---

## Zink.

Wenn wir von den für galvanoplastische Zwecke vorgeschlagenen Methoden absehen, sind die Versuche zur Abscheidung von Zink mittels Elektricität in fabrikmässigem Maassstabe sehr neuen Datums. Luckow meldete im Jahre 1880 folgendes Verfahren zum Patent an (D.R.-P. 14256): „Durch Elektrolyse concentrirter Lösungen von Zinksalzen wird körniges Zink gewonnen, wobei man die frei werdenden Säuren auf Zinkerze einwirken lässt und die Polarisation durch mechanische oder chemische Mittel aufhebt.

Es werden als Zersetzungszellen besonders längliche Tröge benutzt, in die man die Polkörper in abwechselnder Folge und parallel zu der kurzen Seite des Troges einstellt.

Als negativer Pol werden besonders Zinkplatten verwendet, unter welche man unten mit Gewebe überspannte Rahmen stellt; in diese fällt das Metall, welches man von den Polplatten abstösst.

Zwischen die Zinkplatten werden Gitterkästen oder Körbe eingesetzt, welche etwas über die Flüssigkeit hervorragen und mit einem Gemenge von Kohle und Zinkerzen, zinkischen Röst- und Hüttenproducten oder auch mit Kohle allein gefüllt sind. Der Inhalt dieser Gefässe wird oben mit einem Metallstücke beschwert, welches auch zur Einleitung des Stromes dient.

Elektrolysirt man so Chlorzinklösungen bei Anwendung von Kohle als positivem Pole, so wird das sich hier abscheidende Chlor entweder mechanisch durch Einblasen von Luft oder chemisch durch Einblasen von schwefliger Säure entfernt.

Wendet man aber als positiven Pol ein Gemenge von Kokes und Blende an, so wird das frei werdende Chlor die Blende unter Auflösung von Zink zersetzen. Man kann hierbei die Zersetzung statt in einer Chlorzinklösung in einer schwach sauren Kochsalzlösung vor sich gehen lassen".

Ueber den Erfolg dieses Verfahrens ist mir zwar seither nichts bekannt geworden, doch kann derselbe kein sehr grosser gewesen sein. Die beabsichtigte Aufhebung der Polarisation ist ja vom theoretischen Standpunkte aus durch das vorgeschlagene Mittel sehr wohl möglich, doch bleibt die Stromspannung immer noch eine derartig hohe, dass, selbst wenn das Metall in einer direct verkäuflichen Form gewonnen würde, ein Vortheil vor den alten hüttenmännischen Methoden kaum herauszurechnen wäre. Kommt nun noch hinzu, dass das Metall in körnigen, unzusammenhängenden Massen ausfällt, mit denen wenig oder gar nichts anzufangen ist, so muss auch die letzte Aussicht auf die Concurrenzfähigkeit des Verfahrens schwinden. Schliesslich darf noch ein anderer wunder Punkt nicht unerwähnt bleiben: Die freiwerdende Säure soll bekanntlich durch Einwirkung auf Zinkerze abgestumpft werden. Nun wird einmal bei der Elektrolyse eines Zinksalzes für jedes abgeschiedene Zn eine äquivalente Menge eines Anions (Cl oder $SO_3$—O etc.) frei; 2 Cl oder O sind jedoch im Stande ein Molekül $SO_2$ zu $SO_3$ zu oxydiren. Für jedes, im ersten Augenblicke ausgefällte Atom Zink sind also im nächsten Augenblicke, bei Anwendung von Zinksulfat z. B. und wenn man die Polarisation durch schweflige Säure aufheben will, 2 $SO_3$ zu neutralisiren, und sollen die hierdurch erhaltenen

2 $ZnSO_4$ in gleicher Weise weiter verarbeitet werden, so hat man sich nach erfolgter Zersetzung und Depolarisation schon mit vier Säuremolekülen abzufinden. Wohin dies führen muss, braucht wohl nicht weiter verfolgt zu werden.

L. Létrange zieht es vor, die Lösung der Erze und die gleichzeitige Abstumpfung der Säure ausserhalb des elektrolytischen Bades vorzunehmen. Die Blende wird abgeröstet und in besonderen Apparaten mit der bei der Elektrolyse erhaltenen sauren Lösung behandelt, welche dann nach erfolgter Absättigung den Niederschlagszellen wieder zugeführt wird. Kosmann (Berg- und hüttenmännische Ztg. 1883 S. 287) macht darüber folgende Mittheilungen:

„Es hat sich herausgestellt, dass mit einer effectiven Pferdekraft in zwölf Stunden 8 kg Zink ausgefällt werden. Als Kathoden dienen Bleche von Messing, auf denen sich das Zink in feinsten Lamellen und ziemlich cohärent absetzt. Sobald die metallische Schicht die Dicke von 4-5 mm erreicht hat, nimmt ein Arbeiter die Bleche heraus und hebt mittels eines Messers die Platte des gebildeten Zinks ab. Das gewonnene Metall wird umgeschmolzen; es besitzt einen geringen Eisengehalt, weil aus der gerösteten Blende auch Ferrisulfat in die Lösung übergeht“.

F. Fischer bemerkt hierzu folgendes:

„Die Angabe, dass für Pferdestärke und Stunde 0,67 kg Zink gewonnen werden, ist wohl nicht richtig. Bei Verwendung unlöslicher Anoden erfordert die Abscheidung von 65 kg Zink aus der Sulfatlösung 170000 c, somit für 1 kg Metall 2615 c, oder, da ein 1° stündlich $(75 \times 60 \times 60) : 428 = 631$ c gleichkommt, 4°, entsprechend 9 kg Kohlen, wenn 60 bis 65 % der Maschinenkraft nutzbar gemacht werden. Die Angabe von F. Gautier, dass 17 kg Kohlen erforderlich seien, erscheint dagegen zu hoch gegriffen, da er für die Zersetzung von $ZnSO_4$ zwar nur 106090 c, dagegen nur 30 % der Maschinenkraft als Nutzwerth und für Pferdestärke und Stunde 2 kg Kohle rechnet“.

Angaben über die Stromverhältnisse bei der Ausführung dieses Verfahrens fehlen in allen diesbezüglichen Literaturangaben. An der Innehaltung einer geeigneten Stromdichte hängt aber, wie in den meisten Fällen elektrolytischer Zersetzungen, so ganz besonders bei der elektrolytischen Zinkgewinnung, der ganze Erfolg des Verfahrens. Ich werde bei der Besprechung neuerer Vorschläge und meiner eigenen Erfahrungen noch ausführlich auf diesen Punkt zurückkommen. Vorläufig möge es genügen, darauf hinzuweisen, dass bei Anwendung unlöslicher Anoden und Verzichtleistung auf ein Depolarisationsmittel, die erforderliche elektromotorische Kraft zur Zersetzung des Sulfats nicht un-

bedeutend höher sein wird, als im vorerwähnten Falle, bei Luckow's Verfahren.

Ein Zusatz von schwefelsauren Salzen der Alkalien und Erdalkalien (z. B. des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Strontiums, Magnesiums, Aluminiums), wie ihn Herrmann (D.R.-P. Nr. 24682 vom 24. April 1883), empfiehlt, brachte die Frage ihrer Lösung ebenfalls keinen Schritt näher. Wie F. Fischer in seinem „Jahresbericht der chemischen Technologie" (1883, S. 1301) ganz richtig bemerkt, vertheuern derartige Zusätze einestheils das Verfahren, anderentheils tragen sie sicher nicht zur Verminderung des Wiederstandes bei, da die Doppelsalze schwerer löslich sind, als Zinksulfat selbst und concentrirte Lösungen sich vortheilhafter verarbeiten lassen. Sein Zusatzpatent (Nr. 33107 vom 14. September 1885), nach welchem die im Hauptpatente verlangten unlöslichen Anoden durch lösliche unreine Zinkplatten ersetzt werden, lässt wenigtens insofern einen richtigen Gedanken erkennen, als dem positiven Pole auch Arbeit gegeben und damit die Stromspannung im Zersetzungsbade reducirt wird. Dieser Gedanke konnte allerdings schon zur Zeit der Patentanmeldung nicht mehr als neu bezeichnet werden, da die Raffination anderer Metalle in ganz analoger Weise etwa ein Vierteljahrhundert vor dieser Entdeckung versucht und durchgeführt war, doch werden wir demselben noch häufiger unter andern Titeln als neue Erfindung begegnen.

Lösungen, wie sie Kiliani (D.R.-P. Nr. 29900 vom 11. März 1884 und D.R.-P. Nr. 32864 vom 19. August 1884) für die elektrolytische Zinkgewinnung vorschlägt, sind durchaus ungeeignet. Eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung von Ammoniak oder auch eine Lösung der entsprechenden Verbindungen der fixen Alkalien soll mit den zinkischen Materialien (präcipitirtem Zinkoxyd, Galmei, Zinkasche, Zinkstaub, zinkischen Ofenbrüchen) in mit Blei ausgekleideten Holzbottichen digerirt und dann, nach der Sättigung mit Zink, durch geeignete Filter in ein Reservoir gelangen, aus dem sie continuirlich in die einzelnen Elektrolysirkästen geleitet wird.

Hier wird durch den elektrischen Strom ein Theil des Zinks in metallischem compacten Zustande auf der Kathode abgeschieden, während sich an der Anode eine dem abgeschiedenen Zink äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt. Die Kathoden sind Zink- oder Messing-, die Anoden Eisenbleche. Die Lauge passirt die Elektrolysirkästen in continuirlicher Circulation mit einer Geschwindigkeit, die von ihrem Zinkgehalte und der Stromdichte an den Elektroden abhängig ist. Die aus den Elektrolysirkästen abfliessende Lauge wird hierauf in einem

tiefer liegenden Reservoire gesammelt und durch Pumpen wieder in die mit den zinkischen Materialien gefüllten Sättigungskästen zurückgeschafft. Ohne ein geeignetes Depolarisationsmittel verlangen diese Zinkverbindungen zu ihrer Zersetzung eine viel höhere Stromspannung als die bei den vorher beschriebenen Methoden vorgeschlagenen Salze, gleiche Stromdichten vorausgesetzt. Der Preis des Materials ist ein höherer und die Qualität des ausgebrachten Metalles zum mindesten keine bessere. Für die Praxis lassen sich also keine Vortheile herausrechnen.

Etwas abweichend von den gewöhnlichen Metallraffinirverfahren ist die elektrolytische Zinkschaumverarbeitung nach Rösing, wie sie auf dem königlichen Hüttenwerke in Friedenshütte bei Tarnowitz ausgeführt wurde. (Nach der zur 100jährigen Jubelfeier der kgl. Friedenshütte bei Tarnowitz herausgegebenen Festschrift [Verlag von Ernst & Korn in Berlin]) ist dieses elektrolytische Verfahren mit Rücksicht auf die höheren Anlagekosten gegenüber dem Destillationsverfahren wieder aufgegeben (Dingler's polytechn. Journal Bd. CCLXIII, 1887, S. 93). Die Patentschrift D. R.-P. Nr. 33589 vom 13. Mai 1885 giebt folgende Arbeitsweise an: Um bleireichen, silberhaltigen Zinkschaum, welcher bei der Entsilberung des Werkbleies abfällt, von seinem Zinkgehalte zu befreien und ihn dadurch zur weiteren Verarbeitung durch Abtreiben geeignet zu machen, wird derselbe in feingekörntem Zustande in einem Gefässe aus nichtleitendem Materiale auf dem mit einem Bleibleche bedeckten Boden ausgebreitet. Das Gefäss wird alsdann mit Zinkvitriollösung so weit wie nöthig angefüllt und dem Zinkschaume als Kathode ein ebenfalls horizontales Zinkblech in geeigneter Entfernung gegenüber gehängt. Beim Durchleiten des Stromes schlägt sich auf der Kathode Zink nieder und aus dem Zinkschaume wird die entsprechende Menge Zink gelöst, so dass die Lösung annähernd ihre Concentration behält.

Hierzu schreibt Rösing (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1886 S. 91 und Dingler's polytechn. Journal Bd. CCLXIII, 1887, S. 93):

„Diese elektrolytische Zinkschaumverarbeitung unterscheidet sich von anderen elektrometallurgischen Processen, wie z. B. der Raffination des Kupfers, der Keith'schen Werkbleientsilberung und dem Herrmann'schen Verfahren der Reinigung von Handelszink besonders dadurch, dass das aus dem zu verarbeitenden Materiale elektrolytisch zu entfernende Metall bei allen diesen Verfahren der weitaus überwiegende Bestandtheil ist, während hier das Zink oft nur den zehnten Theil der

ganzen Masse ausmacht. Sobald daher das im Schaume vorhandene Zink, welches von den Elektrolyten berührt wurde, in Lösung gegangen ist, hat sich eine Oberfläche gebildet, welche aus Blei und Silber, den fast unlöslichen Theilen des Schaumes besteht. In diesem Augenblicke kann der elektrische Strom unterbrochen werden, da je nach der Spannung desselben entweder bald nur Wasserstoffentwicklung eintreten, oder der Strom bei den unlöslichen Anoden von selbst aufhören würde.

Es ist einleuchtend, dass die Entzinkung des Schaumes um so vollständiger ist, je grösser die Berührungsfläche des Schaumes und des Elektrolyten ist. Aus diesem Grunde wird der Schaum, da wegen seiner Sprödigkeit dünne Platten sich aus demselben nicht herstellen lassen, in pulversirtem Zustande angewendet. Dies hat zur Folge, dass die Elektroden eine wagerechte Lage erhalten müssen. In runden hölzernen Elektrolysirbottichen liegt auf dem Boden eine mit Zinkschaum bedeckte Bleiplatte, welche als Anode dient; ihr gegenüber ruht auf isolirenden Stützen die Kathode in Gestalt eines Zinkbleches. Um eine Strömung der Flüssigkeit (des Elektrolyten) zu unterhalten, werden mehrere Bottiche oder Wannen derart über einander gestellt, dass die Flüssigkeit, welche der obersten Wanne von einem höher liegenden Behälter zugeführt wird, durch einen in jeder Wanne angebrachten Abfluss von Wanne zu Wanne fliesst; aus der untersten Wanne fliesst sie dann in einen Behälter, um von neuem verwendet zu werden. Die Masse an der Anode besteht, nachdem der elektrische Strom eine Zeitlang gewirkt hat, aus einer von Zink freien Rinde und einem unveränderten Kern, welchen man durch Saigern von jener trennt und von neuem elektrolytisch verarbeitet. Auf diese Weise wechseln Entzinkung durch Elektrolyse und Entbleiung durch Saigerung fortwährend mit einander ab. Das bei ersterer entstehende Zink wird, damit geringe Mengen darin enthaltenen Silbers und Bleies nicht verloren gehen, wiederum zur Entsilberung von Werkblei benutzt; das bei der Saigerung fallende Reichblei andererseits wird durch den Treibprocess auf Silber zu gute gemacht. Die bei dieser Arbeit erzeugte Glätte wird zu Blei reducirt".

Der Vollständigkeit wegen mögen nun noch einige patentirte Vorschläge Erwähnung finden, deren Ausführung zwar möglich, welche aber keinerlei praktische Vortheile bieten oder eben so wenig Neues bringen. Hierher gehört zunächst das Verfahren von Leuchs (D. R.-P. Nr. 38193), welcher unter Anwendung von Zinkanoden und einer Lösung der bor- und kieselfluorsauren Salze desselben Metalles bei einer Stromspannung von 1,5 Volt, das Zink als dichtes und glänzendes Metall niederschlagen will.

Hammond elektrolysirt Chlorzinklösungen, welche er durch Lösen von Galmei etc. in Salzsäure oder Chlorwasser erhält. Das bei der Elektrolyse freiwerdende Chlor soll zur Lösung frischer Mengen Galmei oder zur Chlorkalkfabrikation Verwendung finden. (Engl. Pat. Nr. 10868 vom Jahre 1886.)

Squire und Currie (Engl. Pat. Nr. 12249 vom Jahre 1886) wollen das Zink aus alkalischen Lösungen unter Benutzung von Quecksilberkathoden als Amalgam gewinnen und dieses durch Destillation zerlegen.

A. Watt benutzt eine Pflanzensäure als Elektrolyten und Rohzink als Anode. (Engl. Pat. Nr. 6294 vom Jahre 1887.)

Croselmire (Engl. Pat. Nr. 4286 vom Jahre 1888) beschreibt eine bekannte Methode zur Herstellung von Zinksulfat- oder Chloridlösungen und will diese auf bekannte Weise durch Elektrolyse zersetzen.

Als letztes Beispiel dieser Kategorie von Patenten, muss noch Burghardt's Verfahren zur Gewinnung von reinem Zink aufgeführt werden. Hiernach soll eine Lösung von Zinkoxyd-Natron, welche durch Auslaugen einer Schmelze von schwefelfreiem geröstetem Zinkerz mit Natron und 3 bis 4% Kohle erhalten wird, elektrolysirt werden. Um die eiserne Anode wird, durch eine Zelle aus Asbesttuch gehalten, Erzpulver gepackt, dessen Zinkverbindungen hier oxydirt und dann in Lösung gebracht werden (D.R.-P. Nr. 49682).

Einen wesentlichen Schritt nach Vorwärts lässt das Verfahren von Siemens & Halske erkennen („Neuerung bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink“, D.R.-P. Nr. 42243 vom 14. September 1886). Wird eine Lösung von Zinkvitriol bei Gegenwart von Eisenvitriol der Elektrolyse unterworfen, so werden für jedes an der Kathode abgeschiedene Atom Zink zwei Moleküle Ferrosulfat in Ferrisulfat übergeführt, der Gleichung entsprechend:

$$ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 = Zn + Fe_2(SO_4)_3$$

Das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd lässt man nun auf schwach geröstete Schwefelzinkerze einwirken und erhält dann wieder die ursprüngliche Lösung, wie folgende Gleichung zeigt:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S$$

Der erste Blick auf jene Gleichungen zeigt, dass das Verfahren auf gutem Boden steht; die Arbeitsfähigkeit der Anode wird in richtiger Erkenntniss ausgenutzt und in dem Kreislaufe des ganzen Vorganges gleich wieder verwerthet. Trotzdem ist der praktische Erfolg leider hinter den wohl berechtigten Erwartungen zurückgeblieben. Die Bedingungen, unter welchen Zink und Eisen gefällt werden, sind zu wenig

von einander abweichend, als dass es bei Gegenwart derartiger Mengen von Eisen, wie sie in diesem Falle vorgeschrieben sind, jemals gelingen könnte, ein einigermaassen eisenfreies Zink zu erhalten.

Nahnsen hat sich folgendes Beobachtungsresultat patentiren lassen: „Der Zinkniederschlag ist bei einer

| Strom-dichte Amp./qm | und bei einer Temperatur von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0° | 10° | 20° | 30° |
| 10 | fest | schwammig beginnend | schwammig | schwammig |
| 50 | fest | schwammig | schwammig beginnend | schwammig |
| 100 | fest | fest | schwammig | schwammig beginnend |
| 150 | fest | fest | fest | schwammig |
| 200 | fest | fest | fest | fest |

Will man also mit einer Stromdichte von 100 Amp./qm arbeiten, so muss man gleichzeitig die Temperatur des Elektrolyten auf unter 20° halten. Es empfiehlt sich jedoch im Grossbetriebe, um an elektrischer Arbeit zu sparen, mit einer Stromdichte von 50 Ampère und darunter zu arbeiten und demgemäss den Elektrolyten dauernd und gleichmässig kühl zu erhalten. Für geringe Stromdichten bei elektrolytischer Scheidung von Legirungen, bei der Verarbeitung von Zinkschaum u. dergl. ist Abkühlung mit Eismaschinen erforderlich".

Schlussfolgerungen aus Temperatur- und Strommessungen zu ziehen, sind Aufgaben, welche bei elektrochemischen Arbeiten täglich gelöst werden müssen, und deren richtige Lösung man von jedem nur nothdürftig Eingeweihten billigerweise verlangen kann, ohne im entferntesten daran zu denken, einer solchen Arbeit den Titel einer Erfindung zu verleihen.

Nach seinen Angaben zu urtheilen, scheint übrigens der Erfinder in seiner Praxis die Bekanntschaft nur eines Elektrolyten gemacht zu haben, dessen Natur er in seiner Patentschrift verschweigt. Ich werde Gelegenheit haben, noch eine grosse Anzahl von Elektrolyten zu nennen, welche sich ganz abweichend von obiger Patentregel verhalten.

Das Gesammtresultat der bis jetzt in die Oeffentlichkeit gelangten Vorschläge und Versuchsresultate darf also noch nicht als ein positives anerkannt werden. Dagegen dürfte sich hieraus, sowie aus den Erfahrungen, welche die analytische Elektrolyse und Galvanoplastik gemacht haben, die Richtung, in welcher das Ziel liegt, unschwer festlegen lassen.

Den allgemeinen Regeln (S. 78 u. f.) für die Elektrolyse wässriger Lösungen fehlen, wenn es sich um die Herstellung von Zink in fester

zusammenhängender Form handelt (und diese Form wird wohl ausschliesslich angestrebt werden) noch manche Ergänzungen:

Für die Concentration der Lösungen lassen sich die Grenzen nicht allzu eng ziehen. Die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Salze bringen nothwendigerweise Verschiedenheiten mit sich; man erhält die Laugen aus den verschiedenartigsten Fabrikationszweigen in vielen Fällen als Abfallproducte in wechselnder Dichte und mit den schwankendsten Mengen anderer Salze verunreinigt; ein Concentriren der Lösungen ist immer mit Kosten verknüpft, erfordert besondere Apparate, und muss in Folge dessen vermieden werden, wo es sich vermeiden lässt. Man thut daher am besten mit der Concentration der Laugen als mit einem Factor zu rechnen, nach welchem man die übrigen Grössen zu verändern hat.

Die Temperatur der Bäder und die Stromdichte spielen bei der Elektrolyse von Zinksalzen eine ganz besonders wichtige Rolle. Eine Abscheidung von Zink lässt sich ja bei fast jeder Stromdichte constatiren, aber die Herstellung zusammenhängender Metallplatten aus Lösungen der einfachen anorganischen Salze ist eine durchaus nicht einfache Aufgabe.

Kiliani (Berg- und hüttenm. Ztg. 1883 S. 251) kam bei seinen Versuchen, für Zinkvitriollösungen die zur Abscheidung dichten Metalles günstigsten Stromverhältnisse festzustellen, zu folgenden Resultaten:

Bei Anwendung löslicher Anoden (Anode und Kathode bestanden aus Zinkplatten) war die Gasentwickelung bei geringer Stromdichte am grössten, nahm mit steigender Stromdichte ab, und hörte auf, wenn auf ein Quadratcentimeter Polfläche in der Minute etwa 3 mg Zink niedergeschlagen wurden, wie folgende Tabelle zeigt (ich habe die zweite Verticalcolumne eingefügt, um durch Angaben der Stromdichten in Ampère per Quadratmeter den Vergleich mit den unter anderen Verhältnissen für praktisch befundenen Stromverhältnissen zu erleichtern):

| Stromdichten in mg Zink für Minute und 1 qc | Ampère per qm | Gasentwickelung in cc auf 1,5 g niedergeschlagenes Zink | Beschaffenheit des Niederschlages |
|---|---|---|---|
| 0,0145 | 7 | 2,40 | Stark schwammig. |
| 0,0361 | 18 | 2,27 | Desgleichen. |
| 0,0755 | 38 | 0,56 | Desgleichen. |
| 0,3196 | 158 | 0,43 | Der Beschlag wird dichter, nur an den Rändern ist er noch schwammig. |
| 0,6392 | 316 | 0,33 | Noch leicht abwischbar. |
| 3,7274 | 1843 | — | Sehr fest und weissglänzend, an den Rändern knospenartig auswachsend. |
| 38,7750 | 19181 | — | (wie oben) |

Die bei grossen Stromdichten erhaltenen Niederschläge waren zwar sehr fest, bildeten sich aber namentlich an den Rändern. Aus einer zehnprocentigen Lösung war der Niederschlag am schönsten bei Stromdichten von 0,4 bis 0,2 mg Zink. Aus sehr verdünnten Lösungen wurde das Zink immer unter starker Wasserstoffentwickelung als Schwamm erhalten. Ausserdem schied sich bei geringen Stromdichten auch Zinkoxyd ab, aus einer einprocentigen Lösung z. B. selbst mit einer elektromotorischen Kraft von 17 Volt, wenn nur 0,0755 Zink für die Minute und 1 qc Kathode niedergeschlagen wurde. Die Grösse der Polflächen hat sich daher nach der Stromstärke und der Concentration der Lösung zu richten.

Das specifische Gewicht der Lösung, mit welcher die in obiger Tabelle verzeichneten Resultate erzielt wurden, war 1,38; es war also mit einer reichlich concentrirten Lösung gearbeitet worden. Wenn nun unter diesen Umständen eine Stromdichte von 1843 Ampère per Quadratmeter erforderlich ist, um einigermaassen dichtes und glänzendes Metall zu erzeugen, so muss die praktische Ausführung eines solchen Verfahrens als vollständig ausgeschlossen betrachtet werden. Kiliani giebt zwar nicht an, welche Stromspannung in diesem Falle erforderlich gewesen war, doch möge es genügen, wenn ich, etwas vorgreifend, hier anführe, dass unter ganz besonders günstigen Bedingungen zur Aufrechterhaltung einer Stromdichte von 60 Ampère per Quadratmeter 1,5-2 Volt Spannung eben genügten. Eine kurze Umrechnung des für eine gewünschte Menge Zink erforderlichen Kraftaufwandes in Mark und Pfennige wird bald zeigen, dass man mit den Factor „Volt" in seinem Verhältnisse zur Stromdichte durchaus nicht freigiebiger sein darf, als in dem eben erwähnten Falle von 2 : 60. Mit den angedeuteten günstigen Bedingungen soll daher nicht länger mehr zurückgehalten werden:

Die Erfahrungen auf dem Gebiete der analytischen Elektrolyse, sowie der Galvanoplastik lehren uns, dass gewisse organische Verbindungen sich ganz besonders als Depolarisationsmittel eigenen. Classen, in seiner „chemischen Analyse durch Elektrolyse", empfiehlt z. B. die Oxalsäure in ihren Verbindungen mit den Oxyden der niederzuschlagenden Metalle unter gleichzeitigem Zusatz oxalsaurer Alkalisalze. In der Galvanoplastik werden weinsaure, oxalsaure Salze, Cyanide etc. mit besonderer Vorliebe angewandt. Die organische Substanz dieser Verbindungen wird hierbei aber vollständig zum Opfer gebracht; sie wird in den meisten Fällen bis zu Kohlensäure oxydirt und ist damit werthlos. Je nach der Natur des angewandten organischen Körpers ist jedoch die Möglichkeit gegeben, zwischen dem Ausgangs- und Endpunkte der Oxy-

dation eine grosse Anzahl Stationen zu machen und gerade dann eine Unterbrechung eintreten zu lassen, wenn das Oxydationsproduct noch nicht an Werth verloren, sondern gewonnen hat. Das wichtigste Material für diesen Zweck bietet uns der Steinkohlentheer in vielen seiner Destillationsproducte. Ich habe mich meist der sogenannten flüssigen Carbolsäure bedient, des bekannten Kresolgemisches, welches nach der Elimination der leichter siedenden eigentlichen Carbolsäure zurückbleibt. Damit will ich jedoch andere organische Verbindungen durchaus nicht ausschliessen. Dieses Kresol ist nun allerdings als solches nicht zu verwenden; es ist bekanntlich in Wasser nicht oder doch nur in sehr geringer Menge löslich und nebenbei ein sehr schlechter Stromleiter. Die Ueberführung desselben in eine lösliche Verbindung bietet übrigens durchaus keine Schwierigkeiten. Wenn sich keine alkalischen Lösungen verwenden lassen (die Kresole lösen sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge), so lassen sich die Kresole sehr leicht durch Mischen und Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure in Kresolsulfonsäuren verwandeln, welche sowohl als solche, wie auch in ihren Salzen beide Bedingungen für einen guten Elektrolyten erfüllen, gute Leitungsfähigkeit und Leichtlöslichkeit in Wasser. Diese Sulfonsäuren werden bei genügend lange fortgesetzter Elektrolyse — hierbei kommt allerdings nur die chemische Wirkung der Anode in Betracht — vollständig zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure oxydirt, bei zeitiger Unterbrechung lässt sich aber auch die ganze Reihe der theoretisch möglichen Zwischenoxydations-Producte herstellen. Auf diese Producte näher einzugehen, muss ich mir für eine andere Gelegenheit versparen; einmal würde die Entwickelung aller Möglichkeiten zu weit über den Rahmen des Buches hinausführen, dann aber sind auch die Untersuchungen über diesen Gegenstand noch so fern von ihrem Abschlusse, dass es mir nicht einmal möglich ist, mit absoluter Sicherheit die Bedingungen anzugeben, unter welchen ein bestimmtes Zersetzungsproduct gewünschten Falles zu erhalten ist. So viel steht jedoch fest, dass man die beabsichtigte Reaction bedeutend besser in der Hand hat, als dies bei Anwendung der gebräuchlichen Oxydationsmittel der Fall ist; ebensowenig unterliegt es einem Zweifel, dass sich eine Anzahl von Oxydationsprocessen organischer Verbindungen mit der elektrolytischen Metallfällung zum grossen Vortheile beider Operationen vereinigen lässt. Man kann dies mit ziemlicher Sicherheit für alle die Fälle annehmen, in welchen als Oxydationsmittel bisher Superoxyde, eventuell in Gemeinschaft mit Säuren, Permanganate, Chromsäure, Arsensäure, und andere vorwiegend in wässrigen Lösungen zur Wirkung kommende Verbindungen und Gemische verwandt wurden. Grundbe-

dingung ist dabei, dass das entstehende Oxydationsproduct sich leicht aus der elektrolysirten Flüssigkeit abscheiden lässt, anderenfalls würden die erzielten Vortheile ganz oder zum Theil illusorisch werden. Diese Angaben werden genügen, zu zeigen, dass die Anzahl der Mittel zur erfolgreichen Beseitigung der Schwierigkeiten, welche sich der elektrolytischen Zinkgewinnung bisher in den Weg stellten, gar keine so beschränkte ist, wie man anzunehmen scheint. Die Vertheilung der Kosten der Elektrolyse auf zwei Endproducte, in Verbindung mit der Reduction der zur Zinkabscheidung erforderlichen Stromspannung, sind ferner höchst beachtenswerthe Vortheile, welche den Vertretern der angewandten organischen Chemie mindestens ebenso willkommen sein dürften, wie den Metallurgen.

Es wurde bereits erwähnt, dass unter solchen Umständen bei einer Stromdichte von nur 50 bis 60 Ampère per Quadratmeter glänzendes und dichtes Metall erhalten wurde, und dass zur Aufrechterhaltung dieser Stromdichte, je nach dem Zinkgehalte des Elektrolyten, eine Stromspannung von 1,5 bis 2 Volt erforderlich wäre. Ich habe auch noch bei Stromdichten bis zu 150 Ampère per Quadratmeter und mit einer anfänglichen Spannung von 3 Volt sehr gutes Metall bekommen, aber das Bad erwärmte sich sehr bald und stieg die Spannung auch bei Kühlung des Elektrolyten mit solcher Geschwindigkeit, dass an ein vortheilhaftes Arbeiten bald nicht mehr zu denken war. Eine Durchschnittsspannung von 1,75 Volt bei 60 Ampère per Quadratmeter setzt übrigens immer noch ein sehr billiges Rohmaterial voraus, wenn die Kosten der elektrischen Arbeit allein durch das Zink getragen werden sollen. Man kann unter diesen Bedingungen pro Stunde und Pferdekraft auf höchstens 0,4 kg Zink rechnen; es ist daher ganz unbegreiflich, wie man an den Erfolg von Methoden hat glauben können, welche bei gleichem Kraftaufwande höchstens die Hälfte jener Ausbeute versprechen konnten.

Als Anoden dürfen bei Gegenwart von Sulfaten Bleiplatten Verwendung finden und bedarf die Einrichtung der Bäder nach den vorausgeschickten Anhaltspunkten für die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen keiner weiteren Erläuterung.

---

## Nickel und Kobalt.

Das elektrochemische Verhalten von Nickel und Kobalt ist ein so übereinstimmendes, dass eine gesonderte Behandlung dieser Metalle nicht erforderlich ist. Was man für Nickel gefunden hat, kann man fast ausnahmslos auch für Kobalt als gültig annehmen.

Viel früher als im Jahre 1840 scheint an die Möglichkeit der galvanischen Fällung von Nickel nicht gedacht worden zu sein. Dann erschien aber auch gleich ein englisches Patent auf der Bildfläche, welches die damals schon nicht mehr unbekannte Thatsache, dass sich eine grosse Anzahl von Metallen sehr bequem aus den Lösungen ihrer Doppelcyanide durch den Strom niederschlagen liessen, auf Nickel angewandt, als neue Erfindung proklamirte. Für die Frage der elektrometallurgischen Herstellung des Metalles hat übrigens dieses Verfahren absolut keinen Werth. Von grösster Bedeutung für die Praxis waren R. Böttger's Versuchsresultate, welche die Bedingungen feststellten, unter welchen sich aus dem Doppelsalze Nickeloxydul-Ammonsulfalt das Nickel als glänzendes und silberweisses Metall niederschlagen lässt (Journal f. prakt. Chemie Bd. XXX S. 267). Leider ist es auch nach dieser Methode nicht möglich, dickere Nickelniederschläge, als sie zum Ueberziehen anderer Metalle mit einer guthaftenden Schicht verlangt werden, zu erzeugen. Es scheint überhaupt keine leichte Aufgabe zu sein, durch Elektrolyse Nickelplatten von nur einigermaassen greifbarer Dicke zu erhalten und hat man selbst im glücklichsten Falle ein äusserst sprödes, fast zerbröckelndes Metall, welches direct kaum irgend welche Verwendung finden kann.

Der erste Vorschlag, welcher eine Gewinnung von Nickel zur Aufgabe hatte, stammt von E. André (D.R.-P. Nr. 6048 vom 1. November 1877). Hiernach werden Nickelsteine, Speisen oder unreine Nickel-, Kobalt- und Kupferverbindungen, mit dem positiven Pole verbunden, als Anode in verdünnte Schwefelsäure eingehängt. Auf den als Kathoden eingehängten Kupfer- oder Kohlenplatten scheidet sich dann nur reines Kupfer aus, während das gleichzeitig in Lösung gehende Nickel nicht mit ausgeschieden wird, so lange die Lösung sauer bleibt. Um aus dieser Lösung die letzte Spur Kupfer zu entfernen, wendet man zum Schluss des Processes an Stelle des Steines oder der Legirung als positiven Pol eine Kohlenplatte an. Das Kupfer wird nun durch den Strom rasch ausgeschieden, so dass eine schwach saure Lösung von schwefelsaurem Nickel mit etwas Eisen zurückbleibt.

Zur Verarbeitung dieser Lösung wird dieselbe mit wenig Ammon versetzt und unter Einleiten von atmosphärischer Luft in Bleipfannen eingedampft. Das Eisen scheidet sich hierbei als flockiges Hydrat ab und wird durch Absetzen oder Filtriren entfernt; aus der Lösung scheidet sich dann beim Concentriren reiner Nickelvitriol ab.

Will man aus dieser Lösung das Nickel metallisch gewinnen, so scheidet man in der erwähnten Weise zunächst das Eisen ab und schlägt dann das Nickel aus der ammoniakalisch gemachten Lösung auf Kathoden

von Kohle, Nickel oder mit Graphit überzogenen Kupferplatten nieder. Als Anode können Kohle oder Platin nicht angewendet werden, da bald in Folge von Polarisation der von der Maschine gelieferte elektrische Strom gelähmt würde; man soll daher Eisen oder Zink nehmen, die sich durch die Wirkung des Stromes auflösen, dann aber positiven und negativen Pol durch eine Doppelmembran trennen und zeitweise die zwischen beiden Membranen befindliche Lauge abziehen, um die Vermischung der Nickellösung mit der am positiven Pol gebildeten Lösung von Eisen- oder Zinkvitriol zu verhüten. Auf dieselbe Weise lassen sich die Nickelerze von Neucaledonien in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung auf reines Nickel verarbeiten.

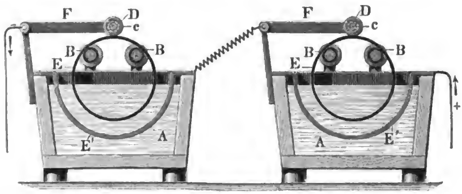
Hängt man die Steine, Speisen u. s. w. als Anoden in ein ammoniakalisches Bad, so werden Kupfer und Nickel gleichzeitig niedergeschlagen und können nach dem Abbürsten von den Kohlenplatten als Legirung weiter verarbeitet werden".

Der Eindruck, den man aus der Patentbeschreibung gewinnen muss, ist kein sehr vertrauenerweckender. Zuerst wird das Eisen mit grosser Sorgfalt entfernt, und gleich darauf werden lösliche Eisenanoden vorgeschlagen. Vor der Löslichkeit von Eisen in ammoniakalischen Flüssigkeiten braucht man nun freilich keine Furcht zu haben; die Eisenbleche werden sich unter diesen Verhältnissen schnell mit einer unlöslichen Schicht von Eisenoxyd überziehen und der Elektrolyt wird sich fast eisenfrei erhalten, vorausgesetzt, derselbe wird ammoniakalisch erhalten, aber dann haben wir auch in ganz kurzer Zeit keine oxydations-, also depolarisationsfähige Eisenanode mehr, sondern eine solche aus vollständig inactivem Materiale, aus Eisenoxyd. Eine Depolarisation wird also damit nicht erreicht. Wählt man dann statt des Eisens Zink, so findet allerdings Lösung des Zinks, und damit Depolarisation statt, aber, wenn man die Herstellung von reinem Metall anstrebt, und das ist doch wohl anzunehmen, wenn man zu einem so theuren Hülfsmittel greift, wie es der elektrische Strom noch immer ist, so wird man sich sehr bald getäuscht sehen; denn aus einer Nickellösung, welche Zink in mehr als spurenweisen Mengen enthält, Nickel allein ausfällen zu wollen, ist eine bis jetzt noch nicht gelöste Aufgabe.

Trotz des Eifers, mit welchem die Böttger'sche Entdeckung für die Galvanostegie ausgebeutet und vervollkommnet wurde, ist über Methoden, welche eine Anwendung in der Metallurgie gestatten, wenig in die Oeffentlichkeit gedrungen. Erwähnenswerth, wenn auch nicht empfehlenswerth möchte nur noch ein amerikanisches Patent sein, welches M. G. Farmer auf einen Apparat erhielt zur Herstellung von Nickel-

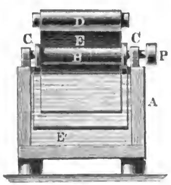
und anderen Metallblechen (Am. Pat. Nr. 381004 vom 10. April 1888). Er beschreibt seine Erfindung, wie folgt (Figuren 66 und 67):

*A A* sind Niederschlagsbottige, wie sie gewöhnlich für elektrolytische Fällungen benutzt werden. Oberhalb dieser Gefässe sind Walzen *B* aus Holz, Stein oder anderem nicht leitenden Materiale mit einem Canavas- oder ähnlichem Stoffüberzuge versehen, derartig in Lagern angebracht, dass sie sich aus letzteren leicht herausheben lassen. Diese




66

Walzen dienen dazu, einen an beiden Enden offenen Hohlcylinder *E* in langsame Umdrehung zu versetzen. Letzterer besteht aus Messing oder Kupfer und bildet die Kathode. Eine Seitwärtsverschiebung desselben wird durch die auf den Walzen angebrachten Flanschen *C C* verhindert.




67

Als Anode dient die halbcylindrisch gebogene Nickelplatte $E^1$. Die an einer Axe beweglich angebrachten Metallarme *F F* halten eine bei *c* eingelagerte, ebenfalls aus leitendem Materiale bestehende Walze *D*, welche den Cylinder *E* auf die Walzen *B B* aufdrücken, und die Stromableitung vermitteln soll.

Während des Betriebes sind die Niederschlagszellen bis zu der in den Figuren angegebenen Höhe mit einer Nickellösung (es werden die schwefel- und salpetersauren Doppelsalze von Nickel und Ammon empfohlen) gefüllt. Der Strom tritt in die Kathode der ersten Zersetzungszelle ein und geht durch den Elektrolyten zu dem Cylinder *E*. Dieser wird durch die Walzen *B B*, von denen eine mit einer Antriebscheibe *P* versehen ist, in der Minute einmal um sich selbst gedreht. Von hier aus wird der Strom durch die Walze *D*, die Arme *F* und eine Drahtverbindung nach dem folgenden Bade geführt und tritt nach dem Durchgange durch dieses oder noch mehrere Bäder in die Stromquelle zurück.

Wenn mit diesem Apparate lediglich der Zweck verfolgt wird, Metalle, speciell Nickel, aus einer Form in eine andere überzuführen, so dürfte das Mittel doch wohl reichlich theuer zu stehen kommen, und schwerlich Jemanden zur Aufgabe alter und bewährter Methoden veranlassen. Eine Vereinigung der Metallraffination mit der Herstellung von Formstücken, wie z. B. Röhren, oder von Blechen mit einem derartigen Apparate wäre ja denkbar, es ist aber durchaus nichts davon erwähnt, und dürfte wieder für Nickel wenig Werth haben. Die das Rohnickel verunreinigenden Metalle lassen sich auf rein elektrischem Wege kaum vom Nickel trennen, wenn man dieses gleichzeitig in metallischem Zustande abscheiden will. Bei der Stromdichte, welche zur Abscheidung von Nickel erforderlich ist, fallen auch fast alle metallischen Verunreinigungen mit aus.

Ueber die Stromdichte zur Erzielung dichter Niederschläge finden sich nur in Vorschriften für Analyse und Galvanoplastik Angaben, welche sich allerdings in sehr weiten Grenzen bewegen: Je nach der Natur des Bades kann man Ströme von 40 bis 90 Ampère per Quadratmeter verwenden und wird dazu Spannungen von 3 bis 6 Volt nöthig haben. Etwas günstigere Resultate werden erreicht, wenn man sich genau an das hält, was ich unter Zink ausgeführt habe. Bei Verwendung kresolsulfonsaurer Salze z. B. und unlöslicher Anoden waren für 60 Ampère per Quadratmeter nur 2 bis höchstens 2,5 Volt nöthig. Das erzielte Metall war in dünnen Schichten tadellos, sobald jedoch eine Dicke von 0,3 bis 0,4 mm erreicht war, wurde es unansehnlich und war die erhaltene Platte so zerbrechlich, dass sie fast ebenso vorsichtige Behandlung, wie eine eben so dünne Glassplatte erheischte, wollte man sie in einem Stücke erhalten.

## Kupfer.

Wenn auch die Thatsache der Fällbarkeit des Kupfers aus seinen Lösungen durch den elektrischen Strom schon seit 1808, durch Cruishank's Untersuchungen bekannt geworden war, so konnte doch an eine erfolgreiche Ausbeutung dieser Beobachtung für die Metallurgie erst nach der Erfindung der Dynamomaschinen gedacht werden. Dann hat man allerdings auch nicht lange mehr gewartet.

An Versuchen, die Wirkungen des Stromes metallurgisch nutzbar zu machen, speciell auch für die Verarbeitung von Kupfererzen, hat es übrigens auch damals nicht gefehlt, als von brauchbaren Stromerzeugungs-

maschinen noch nicht die Rede war. Ich erinnere nur an Becquerel's Arbeiten aus den Jahren 1835-1840 über elektrochemische Zugutemachung der Silber-, Blei- und Kupfererze. Es soll darüber unter „Blei" kurz referirt werden. Selbst noch im Jahre 1867, demselben Jahre in welchem Dr. W. Siemens die ersten Mittheilungen über seine Dynamomaschine bekannt machte, trat Patera mit der Veröffentlichung einer Fällungsmethode des Kupfers aus Cementwässern auf galvanischem Wege hervor. Dingler's polytechn. Journal (Bd. CLXXXIV, S. 134) bringt darüber Folgendes (aus den Verhandl. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1867, Nr. 5):

„In ein mit Guttaperchaplatten ausgelegtes Kästchen wurde eine viereckige Thonzelle so eingekittet, dass die die längere Seite des Kästchens berührenden zwei Wände derselben vollkommen wasserdicht abgesperrt waren; es wurde auf diese Weise von den kürzeren Seiten des Kästchens, den freien Wänden der Thonzelle, dem Boden des Kästchens und dem der Zelle ein leerer Raum gebildet, durch welchen die zu entkupfernde Flüssigkeit passiren konnte. Dieser Raum wurde mit granulirtem Kupfer gefüllt, in die Thonzelle kamen Eisenplatten, welche an einem starken Drahte parallel so angelöthet waren, dass zwischen jeder Platte ein Zwischenraum von ca. vier Linien entstand.

Dieses System von Eisenplatten wird mittels eines Kupferdrahtes in leitende Verbindung mit dem granulirten Kupfer gebracht. Die Kupfervitriollösung wird auf einer Seite der Zelle continuirlich aufgegossen und fliesst auf der anderen Seite durch ein Glasrohr ab. Eine Kupfervitriollösung, welche einen Kupfergehalt hat wie die Schmöllnitzer Grubenwässer, nämlich per Kubikfuss 0,8 Loth, wird in diesem kleinen Apparate, wo der Weg, den die Lösung zu durchlaufen hat, kaum $1^1/_2$ Schuh beträgt, mehr als halb entkupfert, in zwei solchen Apparaten geschieht dies vollkommen. Lässt man die Flüssigkeit nur kurze Zeit in dem Apparate stehen, so ist sie vollkommen entkupfert.

Es scheint daher, dass dieser Apparat allen Anforderungen genügen wird. Es wird das Kupfer auf diese Weise sehr rein erhalten werden, der Eisenverbrauch wird dem Aequivalent des Kupfers nahe entsprechend sein, und der Apparat wird sehr compendiös ausfallen und daher leicht zu überwachen sein.

Der einzige Uebelstand, den ich bemerkte, ist der, dass man eine grosse Menge granulirten Kupfers anwenden muss, welches wohl nicht verbraucht wird, doch unverwerthet im Apparate liegt und das Anlagekapital bedeutend vergrössert. Ich versuchte es daher in letzter Zeit, das Kupfer durch Kokesstückchen zu er-

setzen, was vollkommen zu gelingen scheint, denn das Kupfer überzieht dieselben so vollkommen und leicht, dass sie ohne Anstand dem granulirten Kupfer substituirt werden können“.

Von grösstem Interesse für die Kupferraffinerie dürfte das Elkington'sche Verfahren sein, bei welchem zuerst Maschinenströme zur Verwendung kamen. Das englische Patent datirt schon aus dem Jahre 1865, die amerikanische Patentschrift, welche mir zur Verfügung stand, trägt ein bedeutend späteres Datum: den 22. Februar 1870; sie möge hier in wörtlicher Uebersetzung folgen:

„Den Gegenstand dieser Erfindung bildet die Gewinnung von Kupfer und die Abscheidung anderer Metalle aus demselben. Zu diesem Zwecke verschmelze ich die Kupfererze bis ein unreines Metall vorliegt, welches dann in Platten ausgegossen wird. Mit Hülfe von Elektricität sollen dieselben gelöst, und das Kupfer auf anderen Platten niedergeschlagen werden.

Die im Rohkupfer vorhandenen Metalle fallen während der Arbeit grösstentheils zu Boden.

Ich ziehe vor, Kupfererze zu verarbeiten, welche so viel Silber enthalten, dass das nach den gewöhnlichen Schmelzmethoden daraus erhaltene Kupfer in seinen Eigenschaften hierdurch schädlich beeinflusst werden würde und demzufolge noch einem besonderen Entsilberungsprocesse unterworfen werden müsste. In solchen Erzen ist der Silbergehalt häufig so niedrig, dass die Kosten des Raffinirverfahrens durch das dabei gewonnene Edelmetall nicht einmal gedeckt werden und trotzdem muss die Arbeit ausgeführt werden, wenn eine Kupfersorte bester Qualität verlangt wird. Solche Erze eignen sich ganz besonders für dieses Verfahren, da das Silber, welches sie enthalten, und welches den Marktwerth des Kupfers durchaus nicht erhöht, von mir ohne besondere Kosten gewonnen wird.

Erze, welche eine grössere Menge Silber enthalten, etwa 0,025 % und mehr, lassen sich ebenfalls vortheilhaft nach meinem Verfahren verarbeiten; selbstverständlich auch Erze mit wenig oder gar keinem Silber, doch besteht der Vortheil in diesem Falle nur in dem Ausbringen einer besseren Kupfersorte.

Das nach den üblichen Schmelzprocessen erhaltene Rohmetall Schwarzkupfer, giesse ich in Platten von annähernd 600 mm Länge, 200 mm Breite und 25 mm Dicke. Ein Ende einer solchen Platte ist in der Mitte mit einem kräftigen T-förmigen Kopfstücke versehen. Letzteres, aus gewalztem Kupfer bestehend, wird vor dem Gusse in die Form eingelegt.

Gusseiserne Formen werden benutzt; das Metall wird aus dem Schmelzofen auf einen Sandboden abgezapft, und durch Kanäle in die Formen geleitet. Die so gegossenen Platten werden in das sogen. Lösehaus geschickt. Letzteres ist mit einem Holzfussboden ausgelegt, welcher von einem Ende des Raumes nach dem andern etwas abfällt, und zwar um etwa 40 mm auf den Meter. Die einzelnen Bretter sind mit Nuth und Feder zusammengefügt, so dass keine offenen Fugen entstehen können, und werden durch einen Anstrich von Pech wasserdicht gemacht. Die ganze Fussbodenfläche wird durch ebenfalls mit einem Pech- oder Theeranstriche versehene Holzleisten in eine Anzahl Tröge eingetheilt, welche sich durch die ganze Länge des Hauses hinziehen. Jeder Trog ist weit genug, um drei nebeneinandergestellte Steingutgefässe aufnehmen zu können. Diese Gefässe sind von cylindrischer Form, 830 mm hoch und 440 mm im Durchmesser. Zwischen den Trögen muss ein genügender Arbeitsraum freigelassen werden. Die Tröge sind der ganzen Länge des Gebäudes nach mit den eben beschriebenen Steingutsetten besetzt, und fassen etwa 100 Stück davon; in der Breite des Gebäudes finden etwa 12 Setten Platz. Jedes dieser Gefässe ist im Boden mit einer durch einen Holzpflock zu verschliessenden Oeffnung versehen; eine zweite Oeffnung befindet sich in der Wandung etwa 100 mm vom Boden und eine dritte, dieser gerade gegenüberliegend, 100 mm vom oberen Rande entfernt.

Durch Holzkeile, welche natürlich auch mit Pech getränkt sein müssen, sorgt man dafür, dass die Niederschlagszellen auf dem geneigten Boden horizontal gestellt werden, und verbindet dann die einzelnen Reihen, von den am höchsten stehenden Kübeln anfangend, in der Weise, dass man von der oberen Oeffnung des ersten ein Rohr nach der unteren Oeffnung des zweiten Gefässes führt und in gleicher Weise unter den übrigen Gefässen Verbindung herstellt, bis man am unteren Ende des Raumes angelangt ist.

Die Verbindungsrohre selbst bestehen aus Blei; dieselben sind durch Gummischläuche in den Oeffnungen der Niederschlagszellen befestigt (lichte Rohrweite beträgt etwa 10 bis 12 mm).

Als Elektrolyten verwende ich eine gesättigte Kupfervitriollösung. Selbstverständlich kann hierzu der käufliche Vitriol verwandt werden, doch erhält man eine genügend reine Lösung, wenn man die Ablagerungen aus den Flugstaubkanälen der Kupferschmelzöfen mit heissem Wasser auszieht.

Die Lauge wird in ein hochstehendes Reservoir gepumpt, welches in dem Lösehause angebracht ist, und mit den höchststehenden Setten

der zwölf Reihen durch eine Rohrleitung in Verbindung steht. Von hier aus läuft die Flüssigkeit nach und nach in sämmtliche niedriger stehende Gefässe, bis auch das letzte gefüllt ist. Nun werden die Gummischläuche durch Klemmen zusammengedrückt, um eine hinreichende Flüssigkeitsschicht in den oberen Gefässen aufrecht zu erhalten.

Während des Betriebes werden die Klemmen nacheinander gelöst, um wenigstens einmal in 24 Stunden die Lauge durch alle Gefässe fliessen zu lassen. Es ist von grosser Wichtigkeit, die sich fortwährend ändernde Dichtigkeit der verschiedenen Flüssigkeitsschichten auf diese Weise auszugleichen.

Am tiefer liegenden Ende des Raumes befindet sich ebenfalls ein Reservoir, welches die aus der letzten Reihe der Zersetzungsgefässe ausfliessende Lauge aufzunehmen bestimmt ist. Sobald sich hier eine genügende Menge Flüssigkeit angesammelt hat, wird dieselbe nach dem höher stehenden Reservoire zurückgepumpt.

Das unten gelegene Reservoir dient ebenfalls zur Aufnahme der Laugen, wenn die Niederschlagszellen entleert werden sollen, zu welchem Zwecke die bereits erwähnten, mit Holzstöpseln verschlossenen Bodenöffnungen der Letzteren vorgesehen sind.

In den Gängen zwischen den Bodenträgen verkehren Rollwagen zur Beförderung der gegossenen Kupferplatten. Jede der Steingutsetten nimmt sechs Metallplatten auf; dieselben werden paarweise auf horizontale Kupferbarren aufgehängt, welche mit Gabeln versehen sind, um die T-förmigen Kopfstücke der Platten aufzunehmen. Die Barren ruhen wieder auf kräftigen Holzleisten, welche quer über je drei Setten gelegt sind, dieselben Leisten unterstützen noch zwei Kupferbarren, auf welche die für die Niederschläge bestimmten Kupferplatten aufgehängt werden.

Für jede Sette sind vier Kupferniederschlagsplatten bestimmt, von denen je zwei auf einem Barren aufgehängt werden, derartig, dass jede derselben zwischen zwei gegossenen Platten eingeschaltet ist.

Leitungsstreifen von Kupferblech werden nun so auf die Holzplatten gelegt, dass die Gussplatten des einen Gefässes mit den Niederschlagsplatten des nächsten in leitende Verbindung gebracht werden, und zwar in der ganzen Reihe von 100 Setten. Jeder Metallbarren muss daher mit einem Ende auf einem Leitungsstreifen mit dem anderen Ende auf einer mit Pech getränkten Holzleiste liegen. Die Gefässe selbst sind mit falschen Böden aus Holz versehen, zum Schutz gegen herabfallende Metallplatten.

Die Niederschlagsplatten können aus gewalztem Kupfer bestehen, ich ziehe jedoch vor, zu Anfang wenigstens mit Broncepulver überzogene

Guttaperchaplatten zu benutzen. Sobald ein Niederschlag von Kupfer erzielt ist, wird die Guttaperchaplatte entfernt, und die bereits niedergeschlagene Kupferplatte bleibt allein hängen, um das nun ausfallende Metall selbst aufzunehmen.

Nachdem eine Reihe von etwa 100 Zellen in der beschriebenen Weise zu einem Stromkreise vereinigt ist, werden die Enden der Leitung mit den Polen einer oder mehrerer elektromagnetischer Maschinen verbunden. Ich benutze mit Vorliebe Maschinen aus der Fabrik von H. Welde & Co. in Manchester.

Was von den Gussplatten zurückbleibt, wird in dem unteren Reservoire abgewaschen und wieder mit eingeschmolzen.

Die T-förmigen Kopfstücke können immer wieder verwandt werden, da ich die verticalen Theile durch einen Wachsüberzug vor der Einwirkung des Stromes und der Säure schütze.

Die Niederschlagsplatten lässt man so lange im Bade, bis sie ein gewünschtes Gewicht erreicht haben; sie können dann umgeschmolzen, in Barren gegossen und gewalzt werden, bilden aber auch ein direct verkäufliches Product, so wie sie aus den Bädern kommen.

Die Lösung kann man sehr lange Zeit benutzen, wenn man von Zeit zu Zeit etwas mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zum Ersatz von Verdampfungsverlusten zusetzt. Schliesslich reichert sich die Lauge aber so sehr mit Eisensalzen an, dass sie abgesetzt werden muss.

Mit Ausnahme von Eisen fallen Silber und andere Metalle, mit denen das Kupfer verunreinigt zu sein pflegt, während des Betriebes zu Boden; davon lässt man so viel in den Niederschlagszellen sich ansammeln, bis der Schlamm die untere der seitlichen Oeffnungen erreicht hat. In diesem Falle werden einfach die Stöpsel der Bodenöffnungen sämmtlicher Setten einer Reihe herausgezogen und sorgt man dafür, dass die Niederschläge aus den Gefässen gründlich ausgewaschen und durch die Bodentröge in das tief gelegte der beiden Reservoire gespült werden. Hier setzen sich dieselben ab und werden, wenn die Flüssigkeit nach dem oberen Reservoire gepumpt ist, herausgenommen, um nach den gewöhnlichen Scheidungsmethoden weiter verarbeitet zu werden. Das Absetzen des Schlammes, das Auspumpen der Laugen und die Reinigung des Sammelgefässes erfordert ziemlich viel Zeit und könnte leicht zu Betriebsstörungen Veranlassung geben, es ist daher rathsamer, am unteren Ende des Löschauses wenigstens zwei Reservoire aufzustellen.

Abgesehen von der etwas unpraktischen Form der Zersetzungsgefässe und der nicht gerade einfachsten Art der Anordnung der Elektroden, haben wir es hier mit einem Verfahren zu thun, in welchem

alle wesentlichen Punkte der noch heute angewandten Kupferraffinirmethode festgelegt sind. Man muss gestehen, dass Elkington es verstanden hat, sich die Errungenschaften der Elektrotechnik sehr schnell nutzbar zu machen.

In Deutschland fing man zuerst auf dem Kommunion-Hüttenwerke in Oker mit der elektrolytischen Kupferraffination an. Die erste Maschine wurde dort im Herbste 1878 von der Firma Siemens & Halske aufgestellt und mit der ganzen Anlage in Betrieb gesetzt. Ueber die weitere Entwickelung und Leistungsfähigkeit der seitdem bedeutend vergrösserten Anlage macht Frölich (Oberelektriker der Firma Siemens & Halske) folgende beachtenswerthen Mittheilungen (Elektrotechn. Ztschr. 1884 S. 466 u. f.): „Heute arbeiten auf genanntem Hüttenwerke 6 Maschinen: 5 Maschinen $C_1$ und eine Maschine $C_{18}$, von denen jede 250 bis 300 kg Kupfer täglich niederschlägt, bei einem Arbeitsverbrauche von 7 bis 8 HP. Die jährliche Leistung beläuft sich daher jetzt auf 500 bis 600 Tonnen Kupfer. Das zu raffinirende Kupfer hat bereits einen hüttenmännischen Raffinirprocess durchgemacht und enthält nur 0,3 bis 0,5 % Unreinigkeiten; trotzdem ist der elektrolytische Process ökonomisch lohnend, weil die Entfernung der letzten Unreinigkeiten den Werth des Kupfers erheblich steigert. (Dies trifft heute, 1891, in Bezug auf den Marktwerth des elektrolytischen Kupfers nicht ganz mehr zu, da der Preisunterschied zwischen diesem und dem hüttenmännisch raffinirten Kupfer ein bedeutend geringerer geworden ist, als er zu jener Zeit war.)

In Oker stehen die beiden Systeme mit wenigen grossen und mit vielen kleineren Bädern neben einander und bewähren sich gleich gut; nur ist bei letzterem Systeme das Anlagekapital geringer. Das Rohkupfer sowohl, wie das Reinkupfer werden in Form von Platten angewendet von etwa 1 m Länge und 0,5 m Breite. Die Stärke der Rohkupferplatten, wenn sie der Elektrolyse ausgesetzt werden, beträgt etwa 15 mm. Die Reinkupferplatten werden in etwas geringerer Stärke in den Handel gegeben. Die Maschine $C_1$, welche mit wenig grossen Bädern arbeitet, liefert bei einem Betriebe, welcher täglich 250 bis 300 kg Kupfer entspricht, etwa 3,5 Volt Klemmenspannung und 1000 Ampère Stromstärke.

Jede Maschine $C_1$ betreibt in der Regel 12 hinter einander geschaltete Bäder; jede Anlage, welche von einer Maschine $C_1$ betrieben wird, nimmt einen Raum von ungefähr 80 qm ein. Die Maschine $C_{18}$ liefert eine Spannung von 30 Volt bei einer Stromstärke von 120 Ampère (in anderen Fällen 15 Volt und 240 Ampère). Dieselbe betreibt in Oker

etwa 80 kleinere Bäder. Der Raum der Anlage, die Menge der Lauge, Betriebskraft, Kupferniederschlag sind bei dieser Maschine ganz ähnlich wie bei den Anlagen mit $C_1$. Die Kosten der Anlagen sind jedoch verschieden und ein erheblicher Vortheil der Anlage mit $C_{18}$ vor den übrigen besteht darin, dass die Bäder in recht erhebliche Entfernung von der Maschine gebracht werden dürfen, was bei $C_1$ nicht angeht.

Frölich sagt ferner, dass bei der Elektrolyse so reinen Rohmaterials Stromspannungen von 0,1 bis 0,5 Volt am Bade beobachtet worden wären; nach den vorstehenden Angaben, dass die Maschine $C_1$, welche mit einer Klemmenspannung von 3,2 Volt arbeitet, nur 12 hintereinandergeschaltete Bäder betreiben kann, und die Maschine $C_{18}$, welche mit einer Klemmenspannung von 30 Volt arbeitet, nur 80 Bäder mit Strom versorgt, darf man daher pro Bad nicht weniger als 0,3 Volt in Rechnung bringen. Diesen scheinbaren Widerspruch erklärt nachstehende Tabelle (Kiliani, in Berg- und hüttenm. Ztg. 1885 S. 249):

Stromdichte: $\frac{20 \text{ Amp.}}{\text{qm}}$ Elektrodenentfernung 5 cm. Kathoden aus elektrolytischem Reinkupfer. 10 Min. Beobachtungszeit.

Durchschnittspotentialdifferenzen
für verschiedene Laugen und Anoden mit und ohne guter Laugenbewegung.

| Lauge | Anode | Spannung in Volts mit Laugenbewegung | Spannung in Volts ohne Laugenbewegung |
|---|---|---|---|
| Saure Kupfervitriollösung 150 g $CuSO_4$ + 5 aq, 50 g conc. $H_2SO_4$ im Liter | Reinkupfer | 0,095 | 0,095 |
| | Schwarzkupfer | 0,120 | 0,120 |
| | Kupferstein | 0,40 | 0,40 |
| Neutr. Kupfervitriollösung 150 g $CuSO_4$ + 5 aq im Liter | Reinkupfer | 0,24 | 0,243 |
| | Schwarzkupfer | 0,275 | 0,278 |
| | Kupferstein | 0,532 | 0,535 |
| Stark eisenhaltige saure Lösung 7,96 g $CuSO_4$ + 5 aq, 158,2 g $FeSO_4$ + 7 aq, 50 g conc. $H_2SO_4$ im Liter | Reinkupfer | 0,22 | 0,75 |
| | Schwarzkupfer | 0,25 | 0,75 |
| | Kupferstein | 0,50 | 1,00 |
| Stark eisenhaltige neutrale Lösung 7,96 g $CuSO_4$ + 5 aq, 158,2 g $FeSO_4$ + 7 aq im Liter | Reinkupfer | 0,30 | 1,10 |
| | Schwarzkupfer | 0,35 | 1,15 |
| | Kupferstein | 0,75 | 1,30 |

Diese Tabelle drückt, wie ersichtlich, den Satz aus, dass mit der Menge der Verunreinigungen in Anoden und Elektrolyten die Stromspannung im Bade wächst. Als geeignete Stromdichte wird darin eine solche von 20 Ampère pro Quadratmeter zu Grunde gelegt; man darf dieselbe auch unter Umständen bis auf 50 Ampère steigern, nur sind

in diesem Falle einige Bedingungen zu erfüllen: Sehr reine Anoden, z. B. aus oben erwähnter Kupfersorte, würden auch bei grösserer Stromdichte noch ein annähernd chemisch reines Metall geben. Reichern sich Unreinigkeiten im Bade an, was sich sofort durch eine Steigerung der Spannung zu erkennen giebt, so ist auch in demselben Maasse die Stromdichte zu reduciren. Unreinere Anoden, z. B. Schwarzkupfer mit 80 bis 95% Cu oder gar Kupferstein mit ungefähr 60% Cu verlangen sehr geringe Stromdichte, wenn das gefällte Metall noch den Anforderungen genügen soll, welche man an „elektrolytisches“ Kupfer zu stellen sich gewöhnt hat. Bei 20 Ampère per Quadratmeter darf die Lösung schon einen sehr hohen Procentsatz von Verunreinigungen enthalten.

Mit der Abnahme des Kupfergehalts in dem zur Verarbeitung vorliegenden Rohmateriale vermehren sich die Schwierigkeiten der directen Gewinnung des Kupfers. Bei Schwarzkupfer dürfte wohl ungefähr die Grenze liegen, unter welcher man von der beschriebenen Arbeitsweise abgehen muss.

Die Verarbeitung metallärmerer Hüttenproducte wurde zuerst nach derselben Methode versucht, wie sie sich für die eben genannten Rohkupfersorten so gut bewährt hatte. Marchese, welcher mehrere Anlagen dieser Art ausgeführt hat, beschreibt diejenige der ‚Società anonima Italiana di Miniere di Rame e di Elettro metallurgia‘ in Genua, welcher in der Internatinalen Elektrischen Ausstellung der zweite Preis von 5000 Franken zuerkannt wurde, wie folgt (dieses Verfahren, nach welchem eine Zeitlang in den Werken von Casarza bei Sestri-Levante gearbeitet wurde, ist neuerdings als unvortheilhaft wieder aufgegeben worden):

„Es besteht die dortige Einrichtung aus 20 Siemens'schen Maschinen für Elektrolyse, welche mit einer Spannung von 15 Volt und einer Stromstärke von 250 Ampère je 12 Bäder bedienen. Ein Theil der zu verarbeitenden Kupfererze wird je nach deren Beschaffenheit in bestimmter Art zu einem Rohstein verschmolzen, welcher als Anode für den Process dient und aus 30% Kupfer, 30% Schwefel und 40% Eisen zusammengesetzt ist. Ein anderer Theil der Erze wird geröstet, um dann eine Lösung herzustellen, welche so viel Kupfervitriol enthält, als nöthig ist, um das Eisenvitriol der Anoden für die elektrolytische Zersetzung derselben Kupfervitriollösung nutzbar zu machen; hiernach gliedert sich das Verfahren folgendermaassen:

### Bildung der Anoden:

1) Der Theil des Minerals, welcher zu Anoden bestimmt ist, wird auf die übliche Art und Weise zu Rohstein verschmolzen.

2) Man giesst den Rohstein in dünne, den Abmessungen der Behälter entsprechende Platten und setzt zugleich einen Kupferstreifen ein, um die Verbindung mit dem Stromkreise herzustellen.

3) Die so gefertigten Platten werden als Anoden in die Bäder gebracht.

4) Die Kathoden werden aus dünnen Kupferblechen gebildet.

## Zubereitung der Lösungen:

5) Die Erze werden geröstet, um die zur Elektrolyse nöthigen Sulfate herzustellen.

6) Die gerösteten Erze werden systematisch ausgelaugt unter Zusatz von Schwefelsäure, um das als Kupferoxyd vorhandene Metall aufzulösen; die erhaltene Lösung, welche aus Kupfervitriol und Eisenvitriol zusammengesetzt ist, wird nach den Behältern gebracht.

7) Das Kupfervitriol zersetzt sich durch den elektrischen Strom, indem sich das Kupfer auf den Kathoden niederschlägt, und es werden zugleich die die Anoden bildenden Schwefelmetallle angegriffen; es bilden sich hierbei Eisensalze und Schwefelsäure, welche den Niederschlag des Eisens aus dem Eisenvitriole und die Entwickelung von Wasserstoff verhindern; das Kupfer scheidet sich aus und setzt sich chemisch rein und fest an den Kathoden an.

8) Um die Sättigung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung beizubehalten, wird dieselbe durch die Sammelröhren aus den einzelnen Bädern nach den Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein regelmässiger und unausgesetzter Kreislauf zwischen Bädern und Laugebehältern unterhalten.

9) Die Lösung hat eine solche oxydirende Kraft, dass es möglich ist, gewisse Schwefelmetalle ohne vorherige Röstung aufzulösen und zu erschöpfen.

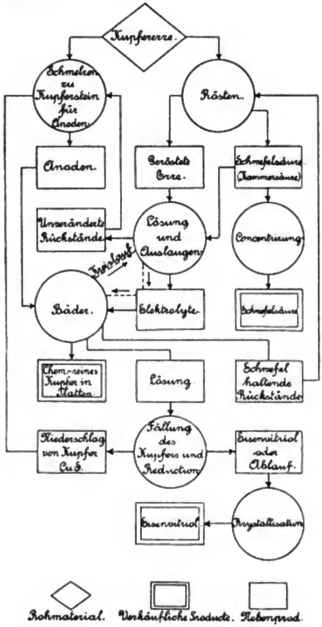
10) Der grösste Theil der elektrischen Spannung, welche erforderlich ist, das Kupfervitriol zu zersetzen, wird durch die Oxydation des in den Anoden enthaltenen Eisens erzeugt, so dass für die Bäder, für die Trennungsarbeit und die Unterhaltung eines ökonomisch ausreichenden Stromes kaum eine Spannung von 1 Volt nöthig ist.

11) Die ausgenutzten Anoden werden zu Schwefel oder Schwefelsäure verwerthet.

12) Wenn die Lösung zu viel Eisen enthält, so wird dieselbe entfernt; die letzten Spuren von Kupfer werden durch den Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher durch die Einwirkung der Lösung

auf den Rohstein erhalten wird; auf demselben Wege wird auch das Eisenvitirol reducirt und die freie Schwefelsäure neutralisirt.

13) Man krystallisirt das Eisenvitriol aus, wenn es sich lohnt; sonst verzichtet man darauf.

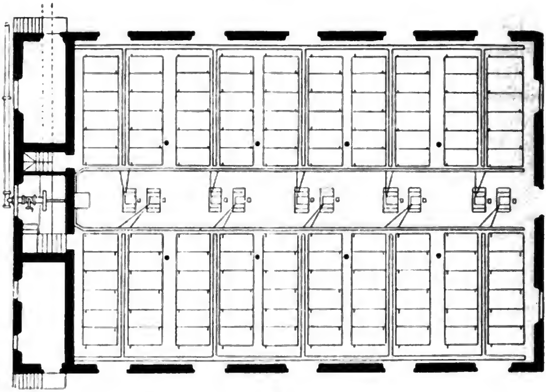



68

14) Durch eine zweckmässige Zusammenstellung der Bäder, eine richtige Zusammensetzung der Lösung und einen passenden Kreislauf beträgt die tägliche Ausbeute an reinem Kupfer mindestens 20 kg für eine Pferdestärke.

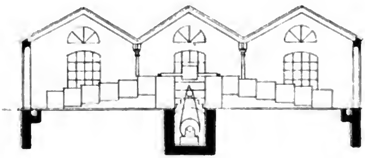
Obenstehende in Figur 68 gegebene Darstellung veranschaulicht die Aufeinanderfolge noch deutlicher".

Dem ‚Lumière Électrique' (vol. XIV, 1884, nr. 42) sind folgende drei Abbildungen entnommen, von welchen Figur 69 den Grundriss,



69

Figur 70 den Querschnitt, Figur 71 die innere Ansicht eines der beiden elektrolytischen Arbeitsräume darstellen.

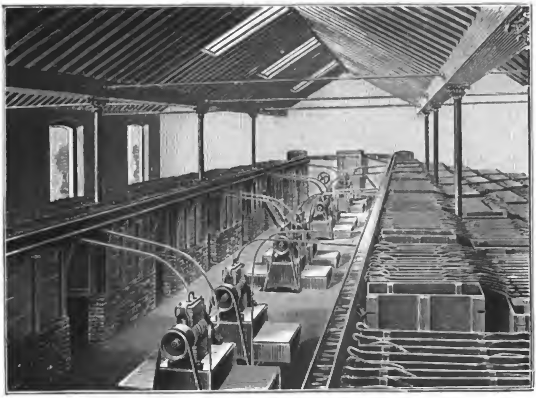


70

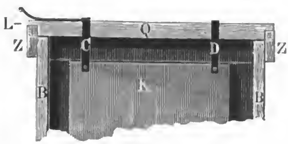
Die Anordnung der Elektroden und Leitungen, welche sich in Figur 71 nicht deutlicher zum Ausdruck bringen liess, muss man sich nach den Figuren 72, 73 und 74 ausgeführt denken.

Eine später von Marchese in Stollberg (Westfalen) eingerichtete Anlage verarbeitet, wie nachstehende Analyse zeigt, ein noch weitärmeres Product:

| | |
|---|---|
| Kupfer . . . . . . . . | 17,20 |
| Blei . . . . . . . . . | 23,70 |
| Schwefel . . . . . . . | 21,03 |
| Schwefelsäure . . . . | 0,69 |
| Eisen . . . . . . . . . | 29,18 |
| Kieselsäure . . . . . | 0,88 |
| Silber . . . . . . . . | 0,0623. |



71

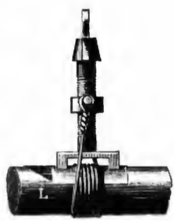



72

Nach einer Angabe von Gore (Elektrotechn. Zeitschrift 1891, S. 29) wird in Stollberg mit einer Stromdichte von 16 Ampère per Quadratmeter gearbeitet und ein Metall von 99,92 bis 99,95 % Cu erzielt. Trotzdem ist aber immer noch eine Spannung von 1 bis 1,5 Volt nöthig.




73

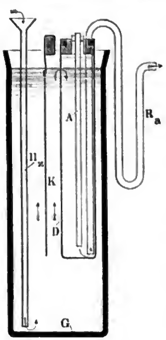



74

Hartmann verzichtete auf die Vortheile löslicher Anoden, deren Verwendung bei einem so zerbrechlichen Materiale wie Kupferstein es ist, viele Schwierigkeiten mit sich bringt. Die Polarisation an den Anoden beseitigt er durch Einblasen von gasförmiger schwefliger Säure in die Kupfervitriollösung und gewinnt so Schwefelsäure neben Kupfer. (D. R.-P. Nr. 32 866 vom 13. März 1885.)

Siemens & Halske (D.R.-P. Nr. 42243 von 14. September 1886) wollen dadurch, dass sie die Lösung des Kupfersteines resp. des Erzes ausserhalb des elektrolytischen Bades vornehmen und mit unlöslichen Anoden arbeiten, ganz wesentliche Vortheile erzielen. Sie verwenden als Depolarisationsmittel Eisenvitriol, welcher ohnehin in grosser Menge in der durch Auslangen der Erze erhaltenen Flüssigkeit neben Kupfervitriol vorhanden ist. Der Guss der Anodenplatten, welcher grosse Schwierigkeiten bereitet, die Betriebsstörungen in Folge Zerfallens dieser Platten vor ihrer vollständigen Lösung sollen durch dieses Verfahren vollständig vermieden werden. Allerdings ist es für nöthig befunden worden, das an der Kathode zu zersetzende Kupfersalz von dem an der Anode zu oxydirenden Eisensalze durch ein nichtmetallisches Diaphragma zu trennen, dafür soll aber die Stromspannung bei diesem Verfahren nur ungefähr die Hälfte derjenigen betragen, welche bei Anwendung von Kupfersteinanoden erforderlich ist.

Diese Flüssigkeit wird bei Anwendung einzelner Zersetzungszellen am besten continuirlich nahe dem Boden der die Kathodenplatten umgebenden Zellen eingeführt, steigt an jenen in die Höhe, wobei sich ein Theil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an den Kathoden absetzt, und fliesst über den oberen Rand der Membran in die Anodenräume, welche sie durchströmt, um am Boden derselben wieder abgezogen zu werden (siehe Figur 75).



75

Während dieses Niederganges wird nun das schwefelsaure Eisenoxydul zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herstammender freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt, wobei letzteres seines grösseren specifischen Gewichtes wegen an den Kohlenstäben oder Platten zum Boden niedersinkt. Die abfliessende Flüssigkeit ist also kupferärmer geworden und besteht zum Theil aus einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Diese Lösung hat nun die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer, sowie auch Kupferoxyd in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei bei der ersten der Auflösungen der beiden Kupferverbindungen das schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgebildet, während der frei werdende Sauerstoff das Schwefelkupfer oxydirt.

Durch die vorhergegangene Röstung des Kupferkieses bei gelinder Temperatur hat man nun ein Product erhalten, in welchem das Kupfer im Wesentlichen als Halbschwefelkupfer, das Eisen aber als Oxyd enthalten ist, also letzteres in einer Form, welche durch schwefelsaures Eisenoxyd gar nicht, durch Schwefelsäure nur sehr unwesentlich angegriffen wird, während das Halbschwefelkupfer durch Eisenoxydlösung energisch aufgelöst wird.

Dieser Kupfergewinnungsprocess besteht demnach darin, dass man den pulverförmigen Kupferkies bei gelinder Temperatur, am besten in Gerstenhöfer'schen Oefen so weit abröstet, dass das Eisen fast vollständig oxydirt wird, während das Kupfer zum Theil als schwefelsaures Kupfer, zum anderen Theil als Kupferoxyd, zum grössten Theile aber als Halbschwefelkupfer im Röstgut enthalten ist. Das pulverförmige Röstgut wird nun mit der aus den galvanischen Zersetzungszellen ausfliessenden Flüssigkeit ausgelaugt. Diese Auslaugung geschieht am besten in einer Reihe nach einander durchströmter Auslaugegefässe in der Weise, dass die Flüssigkeit zuletzt das zuletzt mit Röstgut beschickte Gefäss durchströmt. Die hierdurch mit Kupfervitriol neu angereicherte Lösung, in der sich kein Eisenoxydsalz mehr befindet, wird nun den galvanischen Zersetzungszellen wieder zugeführt, wird also von neuem zuerst entkupfert, darauf oxydirt, um dann von neuem durch das Röstgut zur Aufnahme neuen Kupfers geleitet zu werden. Es ist also ein ununterbrochener Process, bei dem dieselbe Flüssigkeit so lange dienen kann, bis sie durch Aufnahme fremder, im Erz vorhandener Metalle zu unrein für den galvanischen Niederschlagsprocess geworden ist.

Die bei der Elektrolyse und dem Auslaugungsverfahren sich abspielenden chemischen Processe erhellen aus folgenden Gleichungen:

1. $xH_2SO_4 + 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 = 2\,Cu + 2\,Fe(SO_4)_3 + xH_2SO_4$;

2.a) $xH_2SO_4 + Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S + xH_2SO_4$;

b) $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$;

c) $3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$;

d) $CuO + 2\,FeSO_4 + H_2O = CuSO_4 + (Fe_2O_3 + SO_3) + H_2$.

Vergleicht man die Formeln 1. und 2. a), so erkennt man, dass, wenn das Erz sämmtliches Kupfer in Form von Halbschwefelkupfer enthält, die elektrolytische Flüssigkeit nach dem Durchfliessen des Auslaugebehälters genau die gleiche Menge Kupfervitriol, Eisenvitriol und freie Schwefelsäure enthält, wie vor der Elektrolyse, dass sie also vollständig regenerirt ist und von neuem zur Elektrolyse verwendet werden kann. Ist dagegen das Kupfer zum Theil auch als Kupferoxyd im Erz vorhanden, so erkennt man aus den Gleichungen 2. b), c), d),

dass in diesem Falle nach der Auslaugung die elektrolytische Flüssigkeit kupferreicher, aber ärmer an Eisengehalt und freier Schwefelsäure geworden, als sie vor der Elektrolyse gewesen ist.

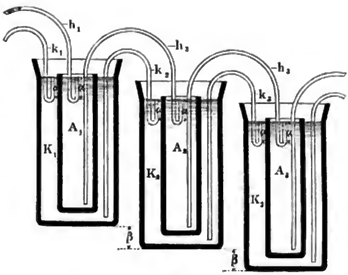
Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass man anstatt des gerösteten Kupfererzes auch ungerösteten Stein zur Auslaugung verwenden kann, in dem das Kupfer fast ausschliesslich als Halbschwefelkupfer vorhanden ist. Hierbei wird aber nicht nur Kupfer, sondern auch Eisen gelöst, so dass eine vollständige Gleichmässigkeit der Lösung an Kupfer und Eisen nicht erreicht wird.

Es ist hierbei zu bemerken, dass bei dem beschriebenen galvanischen Process keine Polarisation stattfindet, und dass auch die verschiedene Stellung der Anode und Kathode in der Spannungsreihe keine elektrische Gegenkraft bewirkt.

Während bei Anwendung von Kupfersteinanoden eine Potentialdifferenz von 1,5 Volt verbraucht wird, ist bei den beschriebenen Processen nur eine Spannung von etwa 0,7 Volt bei derselben Stromdichte erforderlich. Während ferner bei Anwendung von Kupfersteinanoden etwa $^1/_3$ der Strommengen zur Leistung anderer Reductionsarbeiten verwendet wird und demnach verloren geht, findet bei dem beschriebenen Processe kein Stromverlust statt.

Es lässt sich auch die den beschriebenen Processen zu Grunde liegende neue (?) Thatsache, dass sich oxydirbare, die Elektricität leitende Lösungen an einer aus Kohle (oder auch Platina, Gold u. dergl.) bestehenden Anode durch den galvanischen Strom unter gewissen Bedingungen ohne Auftreten von Polarisation höher oxydiren, zu anderen chemischen Operationen benutzen, indem man den Zersetzungsapparat so einrichtet, dass in den die Anoden umgebenden Zellen die zu oxydirende, in den die Kathoden umgebenden eine zu reducirende Flüssigkeit kreist. Da es im Allgemeinen bequemer ist, elektrische Ströme hoher Spannung zu erzeugen und zu benutzen und hierdurch die Hintereinanderstellung einer grösseren Anzahl von Zersetzungszellen erforderlich ist, so ist eine derartige Flüssigkeitsleitung durch die Zersetzungszellen nothwendig, dass zuerst sämmtliche Kathodenzellen hinter einander von der regenerirten Flüssigkeit durchlaufen werden, dass darauf dieselbe Flüssigkeit durch sämmtliche Anodenzellen und schliesslich durch die mit Röstgut gefüllten Regenerirungsbehälter geführt wird. Es wird hierdurch erzielt, dass in der die Kathodenzellen füllenden Flüssigkeit kein Eisenoxydsalz enthalten ist, welches durch den Strom reducirt werden und dadurch die Kupferausscheidung sowie die Anreicherung mit Eisenoxydsalz in der Endlauge beeinträchtigen würde.

Um einen schnellen Flüssigkeitsstrom durch die sämmtlichen Zellen zu erzielen, welcher für die gute Wirkung erforderlich ist, stellt man die Zersetzungszellen in einer treppenförmig aufsteigenden Reihe auf (s. Figur 76) und verbindet alle Kathodenabtheilungen $K_1$ $K_2$ $K_3 \ldots$, sowie alle Anodenabtheilungen $A_1$ $A_2$ $A_3 \ldots$ der Zellen durch Heber *h* und *k* mit einander. Um den Stand in allen Gefässen dabei unabhängig von der Zuflussmenge zu erhalten, werden die zu den tiefer stehenden Zellen führenden Heberschenkel um ein Stück *α* aufwärts gebogen, welches gleich ist dem Höhenunterschiede *β* zweier auf einander folgenden Zellen.



76

Der Gedanke, das Auslaugen der gepulverten, gerösteten oder geschmolzenen Erze durch Ferrisulfatlösung zu bewirken, welche während der Elektrolyse der Erzlösung als Zersetzungsproduct einer früher äusserst lästigen Verunreinigung, des hier als werthvolles Depolarisationsmittel benutzten Eisenvitriols, gewissermaassen abfällt, war ein sehr glücklicher und verdient den besten Erfolg. Nur gegen eine Behauptung der Patentbeschreibung muss ich Einsprache erheben: Es wird nämlich die Thatsache als neu hingestellt, dass oxydirbare, die Elektricität leitende Lösungen an einer unlöslichen Anode durch den galvanischen Strom höher oxydirt werden; und wird daraufhin empfohlen, elektrolytische Zersetzungsapparate so einzurichten, dass in den die Anoden umgebenden Zellen eine zu oxydirende, in den die Kathoden umgebenden eine zu reducirende Flüssigkeit kreist, um die „neue" Thatsache auch für andere chemische Operationen ausnutzen zu können. Nachdem im Jahre 1800 Nicholson und Carlisle die Zerlegbarkeit des Wassers durch den Strom der Volta'schen Säule nachgewiesen, und weitere Untersuchungen ergeben hatten, dass die kräftig oxydirend wirkenden Elemente an dem positiven Pole, die reducirend wirkenden an dem negativen Pole abgeschieden werden, wenn man dazu noch die chemische Thatsache hinzuzieht, dass die Wirkung der Oxydations- und Reductionsmittel in ihrem Entstehungsmomente am kräftigsten ist, dann besteht wohl kein Zweifel mehr, dass lange Jahre vor der Siemens & Hals-

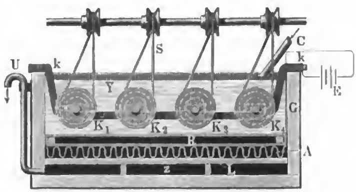
ke'schen Beobachtung jedem Chemiker die Möglichkeit bekannt sein musste, durch den galvanischen Strom an der Anode Oxydationen, an der Kathode Reductionen ausführen zu können. Polarisation kann, wie bereits erwähnt wurde, dadurch entstehen, dass sich die Anode mit einem schlecht leitenden Anion, oder die Kathode mit einem schlecht leitenden Kathion umgiebt, oder dass beide Fälle zu gleicher Zeit eintreten. Die ganze Kunst, derartige Polarisationswirkungen aufzuheben, besteht in der Entfernung dieser Isolirmittel an den Polen. Von Alters her erreichte man dies in der Galvanoplastik durch Benutzung oxydirbarer und damit in dem Elektrolyten löslicher Anoden oder durch Zusätze oxydirbarer, meist organischer chemischer Verbindungen zu dem Elektrolyten (an Reductionsarbeit für die Kathoden fehlt es ja in diesem Falle nicht). Ein Verfahren, welches lediglich bereits auf anderem Wege als ausführbar erkannte Oxydationsprocesse an der Anode, und Reductionsprocesse an der Kathode elektrolytischer Zersetzungszellen vornehmen will, sollte selbst in dem dehnbaren Sinne des Patentgesetzes nicht als Erfindung angesehen werden. (Selbstverständlich hat dieser letzte Satz keinen Bezug auf das Patent von Siemens & Halske.)

Wie das von derselben Firma genommene Zusatzpatent (D. R.-P. Nr. 48959 vom 3. Januar 1889) beweist, ist man bei der Ausführung des Verfahrens auf Schwierigkeiten gestossen. Die bisher benutzten elektrolytischen Zersetzungszellen, welche durch Membranen in positive und negative Abtheilungen getheilt sind, leiden, wie in dieser Patentschrift zugegeben wird, an den bekannten Uebelständen der trennenden Membranen bei elektrolytischen Arbeiten. Die Membranen haben entweder einen zu grossen Leitungswiderstand oder dieselben sind nicht haltbar genug, dehnen sich und gestatten den Ausbruch der Flüssigkeiten.

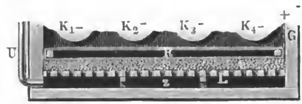
Die Figuren 77, 78 und 79 stellen eine Zersetzungszelle dar, welcher diese Uebelstände nicht anhaften sollen. Ein flaches, aus Holz mit äusseren Bleibezügen oder aus anderem passenden Materiale hergestelltes Gefäss *G* ist mit einem falschen, durchlöcherten Boden *L* versehen, auf welchem die Anode *A* sich ausbreitet. Dieselbe kann aus passend gelagerten, und leitend verbundenen Platten aus Retortenkohle bestehen oder aus durchlöcherten Bleiplatten, welche mit Retortenkohle in kleineren Stücken bedeckt sind, oder endlich aus einer stark gewellten Bleiplatte mit Löchern zum Abfluss der Flüssigkeit. Ueber die so gebildete und mit isolirten Zuleitungen versehene wagerechte Anode wird eine Filterschicht *R* angeordnet, welche den Zweck hat, Strömungen der die Anode berührenden und bedeckenden Flüssigkeit zu verhindern. Dieses Filter kann aus Filz oder einem anderen organischen

oder unorganischen Stoffe bestehen. Als Kathoden dienen die Mantelflächen von Cylindern $A$, welche von dem Elektrolyten ganz bedeckt sind und durch wasserfeste Schnüre $S$ ununterbrochen langsam gedreht werden. Diese Walzen können aus einem Holzkern bestehen, der mit Wachs, Kitt o. drgl. überzogen und dann mit einem leitenden Ueberzuge bekleidet ist, welch letzterem der Strom durch die kupfernen Walzenzapfen und Leitungen $k$ in passender Weise zugeführt wird.

77

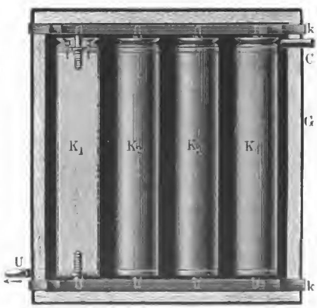



Die regenerirte Flüssigkeit, aus Kupfer- und Ferrosulfaltlösung bestehend, wird in ununterbrochenem, vielfach verzweigtem Strom der die Walzen bedeckenden Flüssigkeit zugeführt.




78

Die Drehung der Walzen bewirkt die fortlaufende Mischung der Gesammtflüssigkeit bis zu dem die Anode bedeckenden Filter. Da durch das Rohr $U$ aus dem Raume unter dem doppelten Boden immer ebenso viel Flüssigkeit ab-, wie bei $C$ oben zufliesst, so findet ein stetiger langsamer Strom des Elektrolyten durch das Filter zur Anode hin statt. An dieser wird das Eisenoxydul des Ferrosulfats durch den frei werdenden Sauerstoff zu Oxyd weiter oxydirt, wobei die oxydirten Theile des erhöhten specifischen Gewichtes wegen zu Boden fallen und zunächst fortgeführt werden, so dass bei richtiger Regelung des Zuflusses, der Stromstärke und des Gehaltes der Lösung an Kupfer und Eisen das Resultat des Processes darin besteht, dass der Elektrolyt im oberen Theil der Zelle etwa $^2/_3$ seines Kupfer-




79

gehaltes verliert, während in der Anodenabtheilung das ganze Ferro- in Ferrisulfat umgewandelt wird. Dieses letztere wird ununterbrochen, wie es abfliesst, wieder dem Rinnenrührapparate unter Zufügung des nöthigen Erzpulvers zugeführt und durchwandert den Apparat von neuem.

In sehr geschickter Weise benutzt auch C. Höpfner das dem Siemens & Halske'schen Verfahren zu Grunde liegende Princip (D.R.-P. Nr. 53782 vom 1. März 1888). Das Verfahren darf aber trotzdem als ein durchaus originelles bezeichnet werden. Er berichtet darüber in einem Vortrage vor dem oberschlesischen Bezirksvereine der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie (Zeitschr. f. angew. Chemie 1891 S. 160):

„Ich verwende elektrolytische Bäder, welche durch zuverlässige Diaphragmen in Anoden- und Kathodenabtheilungen geschieden sind, und eine Circulation von Anoden zu Anoden, Kathoden zu Kathoden in beliebiger Zahl nacheinander gestatten. In den Anodenabtheilungen befinden sich elektrolytisch unlösliche Anoden, aus Kohle bestehend, in den anderen Kupferblechkathoden. Eine Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz oder Chlorcalcium $CaCl_2$ u. dergl. fliesst nacheinander an einer Anzahl Anoden vorbei, eine gleichartige Lösung bespült nach einander eine beliebige Zahl von Kathoden. An letzteren wird metallisches Kupfer niedergeschlagen, und zwar giebt 1 Ampère stündlich 2,36 g, d. h. genau doppelt so viel, als bei Verwendung einer Oxydsalzlösung, wie z. B. einer Kupfersulfatlösung durch die Stromeinheit gefällt werden kann.

An den Anoden würde, falls kein Kupferchlorür daselbst vorhanden wäre, freies Chlor entstehen, es würde daher eine Polspannung von 1,8 Volt erforderlich sein. Das Chlor verbindet sich aber sogleich mit dem stets vorhandenen Kupferchlorür zu Kupferchlorid. Dadurch wird gleichzeitig eine elektromotorische Kraft erzeugt, welche erfahrungsgemäss etwa 1 Volt beträgt, und welche der Stromarbeit zu Gute kommt. Die Elektrolyse geht also practisch mit der Polspannung von nur 0,8 Volt vor sich.

Die an den Kathoden befindliche Lauge wird, während sie an einer Anzahl von Kathoden nach einander vorbeifliesst, immer kupferärmer und demnächst nahezu kupferfrei. Sie verlässt sodann das elektrolytische Bad und wird für die weitere Verwendung in dem bereits angedeuteten Kreislaufprocesse gesammelt. Die Anodenlauge behält ihren Kupfergehalt. Das Kupfer ist aber schliesslich nicht mehr als Kupferchlorür, sondern als Kupferchloridlauge vorhanden; letztere verlässt in ununterbrochenem Strome das elektrolytische Bad (s. dieselbe Zeitschr. 1890 S. 622).

Die von den Anoden kommende Kupferchloridlösung wird sodann in diesem Kreislaufprocesse benutzt, um aus gemahlenen Kupfer- und

Silbererzen das Kupfer und Silber auszulaugen. Man verwendet zu diesem Verfahren besondere Auslaugetrommeln, welche bis zu 10 cbm Fassungsraum besitzen, die der Lauge gegebene höhere Temperatur sehr gut erhalten und vor allen Dingen den zuverlässigsten Rührapparat darstellen.

Bei geschwefelten Kupfererzen spielt sich beispielsweise der Vorgang nach folgender Gleichung ab:

$$CuCl_2 + CuS = S + Cu_2Cl_2.$$

Es wird also Kupferchlorid unter Aufnahme von Kupfer zu Chlorür reducirt. Bei Vorhandensein von Schwefelsilber, $Ag_2S$, welches bekanntlich sehr leicht durch Kupferchlorid, ja sogar durch Kupferchlorür gelöst wird, ist der Vorgang:

$$Ag_2S + 2\ CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Ag_2Cl_2 + S.$$

Das Chlorsilber löst sich in der Chloridlauge.

Die regenerirte Kupferchlorürlösung, welche geklärt und wie unten beschrieben, vorerst von Silber, Arsen, Wismuth u. dergl., die das Kupfer verunreinigen könnten, vollständig gereinigt ist, fliesst wieder zu den Anoden und Kathoden; an den ersteren bildet sich das Chlorid, während an den Kathoden die Entkupferung stattfindet.

Die Reinigung der Lauge geschieht in einfachster und wirksamster Weise rein chemisch durch Kupferoxyde, Kalk oder Aetzkalk, wodurch Arsen, Antimon, Wismuth, welche bekanntlich dem Kupfer ganz besonders schädlich sind, entfernt werden, sodass das demnächst zu fällende Kupfer ganz rein wird.

Das Silber wird elektrolytisch oder chemisch vor dem Kupfer abgeschieden. Durch den Kalk wird auch das Eisen entfernt, welches bei Behandlung von eisenhaltigen Kupfererzen in geringer Menge gelöst wird. Geschähe solche Entfernung des Eisens nicht, so würde sich dasselbe allmählich sehr vermehren und dadurch die Löslichkeit des Kupferchlorürs bis auf $^1/_4$ seines sonstigen Werthes herabdrücken. Kupferoxydul ist eine so starke Base, dass aus Kupferchlorürlösungen sogar das Zink durch Alkalien oder alkalische Erden vor dem Kupfer gefällt wird.

Die Menge Kupfer, welche durch eine mechanische Pferdekraft = 690 Stunden-Ampères in 24 Stunden bei einer Polspannung von 0,8 Volt, d. h. bei hinreichender Anzahl der Bäder, niedergeschlagen wird, berechnet sich einschliesslich eines zehnprocentigen Stromverlustes auf 43,9 kg. Da bei grösseren Maschinenanlagen eine mechanische Pferdekraft täglich nur 22 kg Kesselkohle erfordert, so ergiebt sich, dass bei sorgfältiger Betriebsleitung 1 kg Kohle genügt, um 2 kg Kupfer elektrolytisch zu fällen. Mit Hinzurechnung der Erzvermahlung und Arbeit

der Rührapparate wird sodann 1 kg Kohle 1 kg Kupfer aus dem Roherz erzeugen können, wodurch die Verhüttung von Kupfererzen selbst in den kohleärmsten Ländern möglich wird.

Das beschriebene Verfahren, welches demnächst an verschiedenen Orten im In- und Auslande zur Ausführung gelangt, wird, wie ich hoffe, den Kupferschmelzprocess ganz verdrängen.

Nach meiner Berechnung wird die Production von täglich 1000 kg Kupfer aus fünfprocentigem, rohen Pyrit an einmaligen Anlagekosten etwa 123000 Mark erfordern und insgesammt einschliesslich Verzinsung und Amortisation täglich gegen 190 Mark Betriebskosten verursachen, während die Betriebskosten aller bisherigen Verfahren unter sonst gleichen Verhältnissen mehr als das Doppelte betragen.

Die Gründe, welche beschriebenes Verfahren befähigen, so billig zu produciren, sind zusammengefasst die:

1) Grössere Leistungsfähigkeit des elektrischen Stromes, welcher stündlich doppelt soviel Kupfer ergiebt, als es bei einem Sulfatverfahren möglich wäre. Dadurch werden die Kosten der elektrischen Installation auf die Hälfte veringert.

2) Vielseitigere Leistungsfähigkeit der Chloridlauge, welche alle im Erz vorhandenen werthvollen Metalle zu extrahiren gestattet.

3) Die hohe Lösefähigkeit dieser Lauge (welche bis 150 g Kupfer im Liter löst), in Folge deren der Laugereiapparat nur sehr geringe Grösse zu haben braucht und wenig mechanische Kraft erfordert.

Obgleich ich das beschriebene Verfahren bereits erprobt nennen darf, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass dasselbe weitere Vervollkommnungen erfährt, durch welche die Gewinnungskosten noch erheblich herabgesetzt werden".

Obgleich ich die von Höpfner ausgeführten Berechnungen nicht so ohne Weiteres unterschreiben möchte, so geht doch aus allen Angaben hervor, dass wir es hier mit einem wohl durchdachten und praktisch ausgearbeiteten Verfahren zu thun haben. Nur ein Punkt macht den Eindruck eines Rückschrittes, nämlich die Wiedereinführung von Diaphragmen zur Trennung der Anoden- von den Kathodenabtheilungen. Wie wir eben gesehen, führten die mit der Verwendung von Membranen und ähnlichen Scheidewänden verknüpften Uebelstände zu einer gründlichen Umgestaltung des von Siemens & Halske angegebenen Apparates (S. 121). Dass ganz besonders bei dem Höpfner'schen Verfahren eine Mischung der die Anoden mit der die Kathoden umspülenden Lösung verhindert werden muss, ist einleuchtend, anderen Falles würde die Reaction nicht in der gewünschten Weise verlaufen; es werden sich

aber, sollten sich die erwähnten Uebelstände bei diesem Verfahren ebenso störend bemerkbar machen, auch Auswege finden lassen dieselben zu umgehen.

Hiermit würden die Gesichtspunkte, nach welchen man bisher arbeitete, resp. bestrebt war, sich den elektrischen Strom für die Kupfergewinnung nutzbar zu machen, in ihren charakteristischsten Formen vorgeführt sein. Die Fachzeitschriften und die Patentliteratur sind allerdings im Stande noch von einer stattlichen Reihe anderer Vorschläge zu berichten, auf deren Wiedergabe ich jedoch im Interesse der Leser dieses Buches verzichten möchte. Nur eine Arbeit, welche zwar nicht das Kupfer selbst, sondern die neben Kupfer in den Erzen vorkommenden Metalle und Metalloide betrifft, darf hier nicht unerwähnt bleiben.

Kiliani hat das Verhalten derselben bei der Elektrolyse auf das Genaueste untersucht und eingehend darüber berichtet (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1885 S. 249):

„Bei einer Normaldichte von 20 Ampère auf 1 qm und einer Lösung von 150 g Kupfervitriol mit 50 g Schwefelsäure in 1 l bleibt Kupferoxydul als schlechter Leiter vom Strome unberührt und geht zunächst in den Schlamm; secundär jedoch löst es sich allmählig in der Säure des Bades auf, natürlich um so weniger, je kürzere Zeit der Schlamm im Bade verbleibt. Ein Kupferoxydulgehalt der Anoden macht also das Bad an Säure ärmer und an Kupfer reicher.

Schwefelkupfer (Selenkupfer) geht, so lange es die im Schwarzkupfer gewöhnlich vorkommenden Mengen nicht überschreitet und besonders, wenn es als nichtleitendes Halbschwefelkupfer ($Cu_2 S$) zugegen ist, als solches in den Schlamm. Schwefel lässt sich aus letzterem mittels Schwefelkohlenstoff nicht ausziehen. Erst wenn das Schwefelmetall einen bedeutenden Procentsatz der Anode ausmacht, wie in den Kupfersteinen, wird es unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Silber, Platin und Gold gehen, so lange sie nicht in sehr bedeutenden Mengen vorhanden sind und die Lauge den normalen Kupfer- und Säuregehalt besitzt, vollständig als Pulver in den Schlamm. Ist indess die Lauge neutral geworden, so geht das Silber schon sehr bald in Lösung und wird dann natürlich auch an der Kathode gefällt.

Wismuth und Wismuthoxyd gehen theils gleich als basisches Oxydsalz in den Schlamm, theils erst in die Lösung, aus der sie dann bei längerem Stehen zum grössten Theile wieder als basisches Salz ausgeschieden werden.

Zinn geht zunächst in das Bad über und fällt aus diesem bei längerem Stehen theilweise wieder als basisches Salz aus. Ist die Anode sehr reich daran, so bleibt es grösstentheils als basisches Sulfat auf der

Anode selbst sitzen. In feuchtem Zustande ist dieser Anodenschlamm schmutzig-hellgrau, beim Trocknen an der Luft wird er weiss und nimmt an Gewicht rasch zu, selbst noch nach längerem Trocknen bei 100°, so dass es lange unmöglich ist, denselben abzuwägen. Der Schlamm enthält schliesslich neben Schwefelsäure zum weitaus grössten Theile in Salzsäure lösliches $\alpha$-Zinnoxyd, während sich nur ein verhältnissmässig kleiner Theil als in Salzsäure unlösliches $\beta$- (Meta-) Zinnoxyd darin vorfindet. Durch Zinn wird also das Bad an Kupfer ärmer, ohne dass namhafte Mengen davon sich in der Lösung ansammelten. In Folge der Ausscheidung von basischem Salze wird die Lauge, wenn auch nur wenig reicher an freier Säure. Auf den Niederschlag selbst übt das in Lösung befindliche Zinn eine ganz auffallend günstige Wirkung aus. Während aus einer chemisch reinen neutralen Kupfervitriollösung bei der in Rede stehenden Stromdichte die Niederschläge äusserst schlecht, knospig und spröde werden, fallen diejenigen aus Bädern, deren Anoden beträchtliche Mengen von Zinn enthalten, auffallend gut, ohne jede Knospenbildung und sehr geschmeidig aus. Dies war auch dann der Fall, wenn im Niederschlage durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen und Wiederaufnehmen mit etwas angesäuertem Wasser keine Spur eines von einem Zinngehalte herrührenden Rückstandes oder einer Trübung aufgefunden werden konnte. Daher stammt die alte Praxis einzelner Galvanoplastiker, ihren Bädern Zinnsalze zuzusetzen. Auch die Spannung am Bade wird durch einen grösseren Gehalt der Anoden an Zinn sehr merklich herabgedrückt.

Arsen geht in saurer, wie neutraler Lauge als Arsenigsäure in Lösung; erst wenn die Lauge einmal damit gesättigt ist, kommt es auch in den Schlamm. Das als Arsensäure an Kupferoxydul und andere Oxyde gebundene Arsen geht, da diese Verbindungen die Elektricität nicht leiten, in neutraler Lösung vollständig in den Schlamm; in saurer dagegen wird es allmählich secundär als Arsensäure in die Lauge übergeführt, natürlich um so weniger, je schneller man die Einwirkung der Säure unterbricht, d. h. je öfter die Anoden ausserhalb des Bades vom Schlamme gereinigt werden. Durch metallisches Arsen wird demnach das Bad an Kupfer ärmer und an Säure reicher. In neutraler Lösung wird der Kupferniederschlag arsenhaltig, in saurer nur dann, wenn sie verhältnissmässig arm an Kupfer geworden ist.

Antimon geht in saurer, wie neutraler Lauge theils in die Lösung, aus welcher es bei längerem Stehen wieder theilweise ausfällt; theils bleibt es gleich als basisches Sulfat auf der Anode. Hinsichtlich der Gewichtszunahme des Schlammes an der Luft gilt das Gleiche wie vom

Zinnschlamme. Das Antimon macht also die Lauge an Kupfer ärmer. Antimonsaure Oxyde werden vom Strome nicht angegriffen und gehen zunächst in den Schlamm; secundär jedoch werden sie von der Säure des Bades langsam unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt und geben zur Neutralisirung der Lauge Veranlassung, natürlich um so weniger, je öfter der Schlamm ausserhalb des Bades von den Anoden entfernt wird. Das Antimon geht, selbst wenn die Lauge damit gesättigt ist und sich in der Flüssigkeit schon basisches Salz ausscheidet, nicht in den Niederschlag über, so lange die Lauge hinsichtlich des Kupfer- und Säuregehaltes noch annähernd der genannten Normalzusammensetzung entspricht; höchstens kann sich auf der Kathode etwas basisches Salz mechanisch ablagern, wobei sich dann ein schwarzer, Kupfer und Antimon enthaltender Schwamm auflagert. Ist die Lauge annähernd oder ganz neutral geworden, so wird neben Kupfer auch Antimon niedergeschlagen und der Niederschlag selbst erscheint fahl und spröde, oft durch lange, nadelförmige Auswüchse mit geradlinig begrenzten Flächen charakterisirt. Auch in dem Falle, wenn die Lauge bedeutend an Kupfer ärmer geworden sein sollte, vermag selbst der normale Säuregehalt nicht zu verhindern, dass Antimon mitgefällt wird.

Blei wird durch den Strom noch vor dem Kupfer angegriffen und geht als unlösliches Sulfat in den Schlamm; nur spurenweise bleibt es in Lösung, ohne an der Kathode gefällt zu werden. Ein Bleigehalt der Anoden macht das Bad lediglich an Kupfer ärmer.

Eisen, Zink, Nickel und Kobalt werden durch den Strom vor dem Kupfer gelöst, machen also das Bad an Kupfer ärmer. Ausserdem wird aber auch secundär bei den geringen Stromdichten, wie sie bei der Kupferraffination in Verwendung kommen, durch einfache chemische Wirkung der freien Säure etwas mehr von diesen Metallen an der Anode gelöst, als dem an der Kathode ausgeschiedenen Kupfer äquivalent wäre, so dass dadurch das Bad auch ärmer an freier Säure, im Allgemeinen aber an Metall reicher wird.

Eisen geht bei den geringen Stromdichten immer als Oxydulsalz in Lösung; erst später wird letzteres unter dem Einflusse der Luft während des Kreislaufes in Oxydsalz verwandelt. Bei diesem Vorgange wird natürlich wieder Säure gebunden. An der Anode selbst erscheint Oxydsalz erst bei sehr hohen Stromdichten, etwa 1300 Ampère auf 1 qm, wobei auch schon Sauerstoff und freie Säure auftritt. An Anoden von Schwefeleisen bildet sich nur Oxydsalz.

Enthält die Lösung in 1 l nur noch 2 g Kupfer, während der Rest des Normalgehaltes durch Eisen ersetzt ist, tritt bereits Knospenbildung auf.

Der Anodenschlamm kann nach dem Trocknen enthalten: Gold, Platin, Silber (Schwefelsilber), Kupferoxydul, Schwefelkupfer, basisches Wismuth-, Zinn- und Antimonsulfat, Antimonsäure, arsenigsaures Kupfer, arsensaure und antimonsaure Metalloxyde, Bleisulfat und schlackenartige Bestandtheile, mit denen auch Eisen, Kalk, Magnesia und Kieselsäure in den Schlamm gelangen können. Daneben fällt auch immer etwas metallisches Kupfer in Pulverform mit. Die allmähliche Lösung der Anoden erfolgt nicht etwa in der Weise, dass die tiefer liegenden Theile erst dann angegriffen werden, wenn die oberflächlichen schon vollständig aufgezehrt sind; vielmehr erstreckt sich die lösende Wirkung schon dann weit in's Innere der Platte hinein, wenn noch massenhaft Kupfer an der Oberfläche vorhanden ist. 2,5 mm dicke und spröde Schwarzkupferplatten mit 96 Proc. Kupfer z. B. waren schon nach zehntägiger Elektrolyse durch und durch so weich geworden, dass sie sich mit der grössten Leichtigkeit zusammenrollen liessen wie Pappe, ohne dabei zu brechen. Unmittelbar aus Kupferkies gegossene Platten zeigten nach mehrtägiger Elektrolyse immer eine starke Ausbauchung gegen die Kathode hin. Die Lauge selbst wird im Allgemeinen unter Aufnahme von Eisen (Zink, Nickel, Kobalt, Mangan), Zinn, Arsen, Antimon und Wismuth an Metall reicher, aber an Säure und Kupfer ärmer.

Der letztere Nachtheil wird indess durch eine Nebenreaction einigermaassen ausgeglichen; ja es kommt sogar bei verhältnissmässig reinen Rohkupfern vor, dass die Lauge fortwährend reicher an Kupfer wird, ohne dass in solchen Fällen die Verdunstung allein genügen würde, um diese Erscheinung zu erklären. Es ist eine bekannte Thatsache, dass durch die reducirende Wirkung von metallischem Kupfer auf eine saure Kupfervitriollösung etwas schwefelsaures Kupferoxydul entsteht, welches dann unter dem Einflusse der Luft in Oxydsalz übergeht, eine Thatsache, auf die auch Heinr. Roessler (Dingler's polytech. Journal CCXLII, 1881, 286) aufmerksam macht und welche die Grundlage der früheren Schwefelsäurelaugerei bildete. Durch diese Nebenreaction wird fortwährend etwas Kupfer gelöst werden und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte und je rascher der Kreislauf ist, je mehr also die Lauge mit der Luft in Berührung kommt. Besonders in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche erreicht dieselbe eine solche Höhe, dass dünne Kathodenbleche, welche aus der Flüssigkeit herausragen, schon nach 8 Tagen durchgefressen werden. Diese Nebenreaction erklärt die Thatsache, dass die Gewichtsabnahme der Anoden immer grösser und die Gewichtszunahme der Kathoden immer etwas geringer ist, als der Stromstärke entspricht.

Es ist daher sehr wesentlich, dass von Zeit zu Zeit der Säuregehalt der Bäder festgestellt und die fehlende Säure fortwährend ergänzt wird. Ebenso sollte man den Kupfergehalt nicht zu weit sinken lassen. Die günstigste Stromdichte beträgt 20 bis 30 Ampère auf 1 qm.

Die durch das Zusammengreifen der erwähnten verschiedenen Reactionen bewirkte allmähliche Neutralisation der Lauge ist vom schlimmsten Einflusse auf den ganzen Verlauf des Processes. Nicht nur, dass dadurch die Lauge viel schlechter leitend wird, so dass die Potentialdifferenz am Bade unter den sonst gleichbleibenden Normalverhältnissen, also allein nur durch die Neutralisation, von 0,1 bis auf 0,25 Volt (5 cm Elektrodenentfernung) steigt, sondern es gehen dadurch auch die bereits erwähnten Verunreinigungen des Bades mit in den Niederschlag über und machen diesen spröde und unbrauchbar. Abgesehen von diesen Verunreinigungen aber wird der Niederschlag an und für sich schon in der neutralen Lösung, auch wenn diese sonst chemisch rein ist, äusserst schlecht, ja so spröde, dass er sich im Mörser leicht pulvern lässt. Es rührt dies von einem Kupferoxydulgehalte her. Bei so geringen Stromdichten reicht der Strom nicht aus, um das Kupfersulfat vollständig in metallisches Kupfer und $SO_4$ zu zerlegen, sondern es fällt ein bestimmter Antheil von Kupferoxydul mit nieder, welcher um so geringer ausfällt, je grösser die Stromdichte wird, bis zu einer bestimmten Grenze, bei welcher reines Kupfer fällt. In saurer Lauge wird dieses Kupferoxydul secundär wieder zersetzt; in neutraler dagegen bleibt es auf der Kathode sitzen.

Wichtig ist ferner eine gute Bewegung der Lauge, da sich sonst bald in den oberen Schichten eine an Kupfer ärmere Lauge bildet und in Folge dessen auch Verunreinigungen mit niedergeschlagen werden können. Der Einfluss der Bewegung auf die Spannung entzieht sich zwar bei Normallaugen der Messung; mit Zunahme der Verunreinigung steigt dieselbe aber bedeutend, wie nachfolgende Versuchsreihe zeigt, mit Kathoden aus elektrolytischem Reinkupfer bei 5 cm Elektrodenentfernung und 20 Ampère auf 1 qm Stromdichte:

| 1 Liter Lauge enthält | Anode | Spannung in Volt mit Laugenbewegung | Spannung in Volt ohne Laugenbewegung |
|---|---|---|---|
| 150 g krystallisirtes Kupfersulfat und 50 g Schwefelsäure | Reinkupfer | 0,095 | 0,095 |
| | Schwarzkupfer | 0,120 | 0,120 |
| | Kupferstein | 0,40 | 0,40 |
| 150 g krystallisirtes Kupfersulfat | Reinkupfer | 0,24 | 0,243 |
| | Schwarzkupfer | 0,275 | 0,278 |
| | Kupferstein | 0,532 | 0,535 |

| 1 Liter Lauge enthält | Anode | Spannung mit Volt mit Laugenbewegung | Spannung mit Volt ohne Laugenbewegung |
|---|---|---|---|
| 7,96 g krystallisirter Kupfervitriol, 158,2 g krystallisirter Eisenvitriol und 50 g Schwefelsäure | Reinkupfer | 0,22 | 0,75 |
| | Schwarzkupfer | 0,25 | 0,75 |
| | Kupferstein | 0,50 | 1,00 |
| Dieselbe Lösung ohne Schwefelsäure | Reinkupfer | 0,30 | 1,10 |
| | Schwarzkupfer | 0,35 | 1,15 |
| | Kupferstein | 0,75 | 1,30 |

Die verwendete Schwarzkupferanode enthielt 96,6 Proc. Kupfer, 0,403 Proc. Silber, 0,011 Proc. Gold, 1,23 Proc. Arsen, 1 Proc. Eisen und 0,54 Proc. Schwefel.

Abgesehen von dieser Steigerung der Potentialdifferenz wird durch schlechte Bewegung der Lauge aber auch die physikalische und chemische Beschaffenheit des Niederschlages in der schlimmsten Weise beeinflusst. Je lebhafter die Bewegung ist, desto reiner, fein krystallinischer und geschmeidiger wird das Kupfer, auch in ganz reiner Lauge und bei richtiger Befolgung der sonstigen Normalverhältnisse.

Um den für die Verarbeitung eines bestimmten Rohstoffes erforderlichen Arbeitsaufwand zu berechnen, hat man durch einen Laboratoriumversuch mit derjenigen Stromdichte, welche sich für den Gesammtbetrieb als die günstigste erweist und mit der beabsichtigten Entfernung der Elektroden die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden zu messen. Beträgt beispielsweise die Klemmenspannung der Maschine 15 Volt, die Spannung am Bade 0,25 Volt, so könnte man, wenn man den Leitungswiderstand ausserhalb der Bäder ganz vernachlässigte, allerhöchstens $(15 : 0,25) = 60$ Bäder hinter einander schalten, eine Zahl, welche man in der Praxis nie ausnutzen wird; vielmehr begnügt man sich in diesem Falle durchschnittlich mit 40 Bädern. Liefert nun die Maschine bei der genannten Klemmenspannung eine Stromstärke von 240 Ampère, entsprechend 283,61 g Kupfer stündlich, so erhält man in 40 hinter einander geschalteten Bädern in der gleichen Zeit 11,344 kg oder in 24 Stunden 272,26 kg Kupfer. Die Arbeit, welche zu einer solchen Leistung verbraucht wird, ergiebt sich zu $(240 \times 15) : 736 = 4,9$ e für die Dynamomaschine oder etwa 6 e für die Dampfmaschine. Zu berücksichtigen ist, dass eine solche Anlage einen Flächenraum von 80 qm einnimmt und dass bei genannter Stromdichte von 20 Ampère zum Niederschlagen einer 1 cm dicken Kupferplatte fünf Monate erforderlich sind“.

## Blei.

Die Zugutemachung der silberhaltigen Bleierze auf nassem Wege, zu welcher man in brennstoffarmen Gegenden seine Zuflucht zu nehmen versucht hat, lenkte schon in den Jahren 1835 bis 1840 Becquerel auf den Gedanken, den galvanischen Strom zur Beschleunigung der Reactionen und zur besseren Ausnutzung der Fällungsmittel mitwirken zu lassen.

Die elektrochemische Behandlung der Bleierze besteht nach seinem Berichte an die französische Akademie der Wissenschaften (Comptes rendus 1854, no. 26 auch in Dingler's polytechn. Journal Bd. CXXXIII, 1854, S. 213), darin, die Erze so vorzubereiten, dass die entstandenen Silber- und Bleiverbindungen in einer ganz gesättigten Kochsalzlösung löslich sind; diese Verbindungen sind das Chlorsilber und das schwefelsaure Blei. Die Lösung lässt man, nachdem sie sich geklärt hat, in hölzerne Behälter ab, wo man die Zersetzung der Metallsalze mit Paaren von Zink- und Weissblech, oder statt des letzteren mit Kupfer oder Haufen gut gebrannter Kohle bewirkt; man kann selbst Paare aus Bleiplatten und denselben elektronegativen Elementen anwenden.

Die Zink- oder Bleiplatten befinden sich in Beuteln von Segeltuch, welche mit gesättigter Salzlösung gefüllt sind und die in der Metalllösung stecken, während die anderen Platten in letzterer unmittelbar befindlich sind. Man stellt darauf die Verbindung zwischen den Elementen mit Metallstäben her. Mit Zinkplatten erhält man auf den anderen Platten einen elektrochemischen Niederschlag in sehr feinen Theilen, welcher aus allen leicht reducirbaren Metallen, dem Silber, Kupfer und dem Blei besteht; mit Bleiplatten besteht der Niederschlag aus Silber, welches je nach dem Bleigehalt der Auflösung mehr oder weniger rein ist.

Statt der Beutel von Segeltuch ist es besser hölzerne Kästchen anzuwenden, deren Wände die Dicke von einigen Millimetern haben, und aus deren Holz man vorher mittels Dämpfens die löslichen Extractivstoffe entfernt hat, oder Gefässe aus halb gebranntem Thon, welche beide soviel als möglich mit Stückchen amalgamirten Zinks und mit Quecksilber gefüllt sind. Die Wirkung ist alsdann weit regelmässiger und die Menge des verbrauchten Zinks steht im atomistischen Verhältnisse zu derjenigen der gefällten Metalle.

Indem man die Zusammensetzung der Volta'schen Paare verändert, gelangt man nach und nach zu der Abscheidung eines jeden in der Salzsolution aufgelösten Metalles.

Die Versuche, deren Resultate in meinem Werke aufgeführt sind, wurden mit Erzmengen von 100 g bis 1000 kg angestellt. Die in

24 Stunden gesammelten Silbermengen betrugen von einigen Decigrammen bis 1 oder 2 kg, so dass es mir möglich war, die Vortheile und die Nachtheile der elektrometallurgischen Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze, besonders der beiden ersteren, deren Vorbereitung mehr Schwierigkeiten darbietet, nachzuweisen.

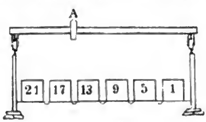
Im Durchschnitt ist die Arbeit in 24 Stunden beendigt; operirt man aber mit der kräftigen Beihülfe eines unabhängigen Paares, dessen Temperatur man mittels Dampf erhöht, so ist ein Process in dem Viertel weniger Zeit beendigt. Es versteht sich, dass dieses Paar voltaisch mit den übrigen Apparaten verbunden wird; wenn man auf diese Weise operirt, so bringt man in letztere nur Bleiplatten, wovon die einen dann die elektropositiven, die anderen die elektronegativen Elemente der Säule bilden, und obgleich das Blei direct zersetzend auf das Chlorsilber wirkt, so scheinen doch die beiden Ströme in entgegengesetzter Richtung, welche von dieser Wirkung herrühren, dem Effect des unabhängigen Paares nicht zu schaden. Man vereinigt auf diese Weise die Vortheile, welche die unmittelbare Fällung des Silbers durch das Blei gewährt, mit den aus der elektrochemischen Wirkung des unabhängigen Paares hervorgehenden, welches letztere jeden Apparat, bei der gewöhnlichen Temperatur, in ein Volta'sches Paar verwandelt.

Bei Anwendung von Bleiplatten hat man nach mehreren Operationen im Salzwasser nur noch Chlorblei und schwefelsaures Blei, welche man mit Kalk zersetzt.

Ein späterer Bericht enthält die Mittheilung, dass nach dieser Methode 20000 kg Erze aus Mexiko, Peru, Chile, Sibirien, Freiberg, Markirchen und verschiedenen Orten Frankreichs in Paris mit Erfolg zugutegemacht worden seien. (Dingler's polytechn. Journal Bd. CXCII, 1869, S. 471.)

Das im Jahre 1855 von demselben Verfasser herausgegebene Werk: ‚Traité d'Électricité et de Magnétisme', enthält ausserdem eine sehr interessante Beschreibung einer sogenannten elektrochemischen Hütte, in welcher sich etwa 1000 kg Erz auf einmal verarbeiten liessen.

So früh die Anregung dazu gegeben wurde, so spärlich sind die Arbeiten gerade auf dem Gebiete der Elektrometallurgie des Bleies. Erst im Jahre 1878 trat Keith mit einem Verfahren an die Oeffentlichkeit, welches viel versprach, aber wenig erfüllte. (Engineering and Mining Journal vol. XXVI, 1878, p. 26.)

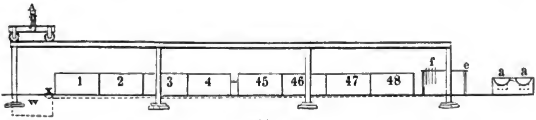


80

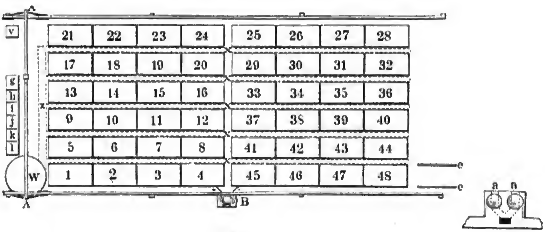
Figur 80 zeigt den Querschnitt, Figur 81 den Längsschnitt und Figur 82 den Grundriss

einer Anlage *e*, welche auf eine Leistungsfähigkeit von 10 Tonnen Blei berechnet war. Figur 83 und 84 sind Seiten- und Endansichten einzelner Niederschlagszellen, welche alle die gleiche Einrichtung haben.

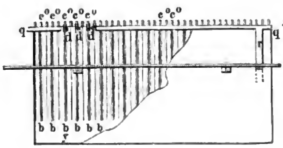
Das Werkblei wird bei möglichst niedriger Temperatur in den Kesseln *a a* geschmolzen und läuft von da direct in mechanisch arbeitende Plattenformen. Die hier gegossenen Platten *b b*, in einer Grösse von

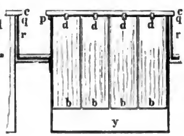



81




82




83 84

ungefähr 400 mm × 1200 mm und 3 mm dick, werden an Metallbarren *c c* durch geeignete Klammern *d d* befestigt, und mit genau passenden, grobfadigen Musselinbeuteln überzogen. Man bedient sich hierzu des Reckes *e e*.

Die Zersetzungsgefässe, etwa 3000 mm × 1500 mm × 1500 mm gross und aus Kesselblech oder Holz bestehend, werden mit einer Lösung von Bleiacetat oder Chlorid gefüllt. Als Kathoden dienen dünne Metallbleche, welche an Metallstäben *o* auf den Längswänden der Ge-

fässe ruhend, aufgehängt und mit dem am oberen Rande der einen Längswand angebrachten Kupferstreifen *p* in leitende Berührung gebracht sind.

Isolirt von *o* und *p* und von den Niederschlagszellen selbst läuft ein zweiter Kupferstab *q* an dem oberen Rande der gegenüberliegenden Längswand hin. Dieser Stab soll den Anoden, den anfangs beschriebenen, mit Beuteln überzogenen Werkbleiplatten den Strom zuführen. Letztere werden durch den Fahrkrahn *A* von dem Recke nach den Bädern befördert und zwischen die Kathoden gehängt, in Berührung mit *q* und isolirt von *p* und den Gefässwandungen.

Je 4 Bäder zum Beispiel 1, 2, 3 und 4, sowie 5, 6, 7 und 8 sind parallel, und die so entstehenden 12 Gruppen hintereinander geschaltet. Die Verbindung zwischen den einzelnen Gruppen wird in der aus Figur 84 ersichtlichen Art durch die leitenden Stäbe *r* hergestellt.

Das Blei, welches während des Durchganges des Stromes auf den Kathoden sich abscheidet, ist von krystallinischer Form und fällt fortwährend von den Blechen ab. Zu diesem Zwecke ist in den Gefässen der Raum *y* freigelassen.

Die Arbeitsweise beim Reinigen und Wiederbeschicken der Zellen ist ungefähr folgende: Durch den Fahrkrahn werden die Kathoden in das nächste bereits entleerte und gereinigte Bad befördert. Gleichzeitig wird die Lösung durch die Leitung *x* dem Reservoire *w* zugeführt, von wo sie wieder nach irgend einem beliebigen Gefässe gepumpt werden kann. Die an den Metallstäben hängenden Anodenbeutel werden in die Nähe des Reservoires gebracht, die zurückgebliebenen Plattenreste werden abgespült, und zu den Schmelzkesseln zurückgeschickt. Man lässt den Schlamm in dem Waschwasser absitzen, zieht das Wasser ab und bringt ihn auf die Filter *g, h, i, j, k, l.* Er enthält Antimon, Arsenik, Silber, Gold, Kupfer und Eisen und kann nach bekannten Methoden weiter verarbeitet werden.

Das von den Kathoden abgefallene Blei wird, sobald die Lauge abgelaufen ist, in geeignete Formen geschaufelt und in der Presse zu harten Kuchen zusammengepresst. Nun wird wieder Lauge in den entleerten Behälter zurückgepumpt, man hängt die Kathoden des nächsten Gefässes und neue, eingesackte Anoden hier ein und fährt dann mit derselben Arbeit beim nächsten Behälter fort.

In jeder Bädergruppe sollen 31,1... kg Blei pro Stunde niedergeschlagen werden, sodass 12 Gruppen in 24 Stunden annähernd 9000 kg liefern würden. Die Maschine soll dabei eine Kraft von 12 HP gebrauchen.

Eine Analyse dieser Angaben ergiebt folgende Resultate:

Zur Fällung von 31,1... kg Blei per Stunde gehört ein Strom von rund 8000 Ampère. Ueber die erforderliche Stromspannung enthält die Keith'sche Abhandlung keinerlei Mittheilungen. Ich war daher genöthigt, nach Berechnung der Stromdichte aus Beschreibung und Skizzen, die Spannung am Bade durch einen Versuch zu ermitteln. Keith hängt, wie aus Figur 83 ersichtlich, 4 Anodenplatten von 0,4 m Breite und 1,2 m Länge an jede Leitungsquerschiene und 20 dieser Schienen in jedes Bad. Die 4 parallel geschalteten Bäder haben also eine Gesammtanodenfläche von 384 Quadratmetern; es ergiebt sich daraus eine Stromdichte von ungefähr 20 Ampère per Quadratmeter. Unter diesen Verhältnissen ist es mir nicht möglich gewesen, bei Anwendung von Bleiacetat oder Bleichloridlösung, mit niedrigeren Spannungen, als 0,4 bis 0,5 Volt auszukommen. Ich will jedoch zu Keith's Gunsten annehmen, dass es ihm gelungen war, die gewünschte Strommenge unter Aufwand einer elektromotorischen Kraft von 0,25 Volt durch das Bad zu schicken, wie dies zum Beispiel bei der Elektrolyse von Kupferlösungen, unter Anwendung von Rohkupferanoden möglich ist. Um also in 12 Bädergruppen eine Stromwirkung von 8000 Ampère aufrecht zu erhalten, müsste die Maschine im Stande gewesen sein, einen Strom von $12 \times 0,25 \times 8000$ Voltampère zu liefern, entsprechend einem Kraftverbrauche von etwa 40 HP. Keith spricht nur von einem Kraftaufwande von 12 HP, und auf Grund dieser Angaben hat sich eine ganz unerreichbar günstige Kostenberechnung in verschiedene Fachzeitschriften und elektrometallurgische Werke eingeschlichen. Dieselben (Revue industrielle 1883 p. 414; Dingler's polytechn. Journal Bd. CCLI, 1884, S. 421; Balling, Elektrometallurgie S. 97) verbreiten gemeinschaftlich die Behauptung, dass sich 10 Tonnen Blei in 24 Stunden mit einem Kraftaufwande von nur 12 HP raffiniren lassen und daraus wird gefolgert, dass die Tonne Blei zu ihrer Raffination 67,2 kg Kohlen erfordere, bei welcher Rechnung ein Kohlenverbrauch von 1,75 kg pro Stunden-Pferdekraft zu Grunde gelegt ist. Nach den soeben vorausgeschickten Zahlenbelegen wird es einleuchtend sein, dass man sicherer geht, wenn man für die Raffination einer Tonne Blei 200 bis 250 kg Kohlen in Anschlag bringt.

Die soweit zur Sprache gebrachten Einwendungen gegen dieses Verfahren setzen voraus, dass alle übrigen Behauptungen Keith's zutreffend sind. Leider scheinen auch diese zum Theil auf sehr schwachen Füssen zu stehen.

Die Verwendung von Lösungen des Bleichlorids ist zum Beispiel ganz ausgeschlossen. Mag man den Elektrolyten neutral oder sauer

halten, die Neigung, zur Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode, selbst bei einer so geringen Stromdichte, wie 20 Ampère auf den Quadratmeter, ist stets vorhanden, besonders wenn die Oberfläche der Anodenplatte anfängt, etwas rauh zu werden. Die unter diesen Verhältnissen erforderliche Stromspannung ist ausserdem höher, als mit den zulässigen Kosten eines derartigen Raffinirverfahrens verträglich ist; mir ist es wenigstens nicht gelungen, bei längere Zeit andauerndem Betriebe mit Stromspannungen unter 1 bis 1,5 Volt auszukommen.

Ueber zu hohe Stromspannung kann man nun bei Verwendung von Bleiacetatlösungen nicht klagen, und es würde gegen diesen Elektrolyten wenig auszusetzen sein, wenn Keith's Annahme richtig wäre, dass die organische Säure dieses Salzes keinerlei Veränderung erleide; diese ist aber wieder einmal nicht richtig. Die depolarisirende, und damit spannungerniedrigende Wirkung aller Elektrolyte organischer Natur besteht speciell in diesem Falle in der Verhinderung der Ablagerung von Bleisuperoxyd auf der Anode, allerdings auf Kosten der organischen Substanz selbst. Dieselbe wird langsam aber sicher oxydirt und die gar nicht sehr fern liegenden Oxydationsproducte der Essigsäure sind Kohlensäure und Wasser, also zwei sehr werthlose Producte. Um nicht durch das eben Gesagte eine falsche Vorstellung von diesem elektrolytischen Processe zu erwecken, muss ich betonen, dass derselbe in seinen chemischen Vorgängen nicht etwa so aufgefasst werden darf, als bestehe das Wesen desselben in der Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode, welches durch einen Theil der organischen Säure zu Oxyd reducirt, und als solches von der übrigen Säure gelöst wird, um dann schliesslich an der Kathode zu Blei reducirt zu werden. Nein, der normale Verlauf der Reactionen ist genau derselbe, wie bei der Elektrolyse anderer Metalle, deren Superoxyde überhaupt nicht bekannt sind oder sich nur mit Schwierigkeit herstellen lassen. Das von der Anode aus als Oxyd in den Elektrolyten übergehende Metall wird an der Kathode wieder als solches abgeschieden, indem die Verunreinigungen des Rohmetalles an der Anode zurückgelassen werden. Leider lässt sich diese Ordnung der Dinge in der Praxis nicht immer aufrecht erhalten. Die Verunreinigungen des Rohmetalles, welche als solche oder in ihren Verbindungen mit Sauerstoff meist sehr schlechte Elektricitätsleiter sind, fallen nicht immer so schnell von den Anodenplatten ab, als dies im Interesse eines glatten Verlaufes des Processes wünschenswerth ist; sie bedecken häufig grosse Theile der Anodenflächen als isolirende Schicht. Die natürliche Folge davon ist, dass der Strom seinen Weg durch die noch freigebliebenen Stellen der Platten nimmt, dass hier die Strom-

dichte eine grössere wird, und das dadurch stellenweise die chemische Wirkung des Stromes weit über das erstrebte Ziel hinausgeht. So richtig der Gedanke ist, einen Elektrolyten zu wählen, welcher in Folge seiner Oxydirbarkeit eine Abscheidung von Bleisuperoxyd und damit eine Erhöhung der Stromspannung verhindert, so darf dabei doch nicht ausser Acht gelassen werden, dass während diese Nebenreactionen sich vollziehen, der Kraftverbrauch zur Stromerzeugung nicht aufhört. Die bei dem Verfahren von Keith durch diese Kraft erreichte Erzeugung von Kohlensäure und Wasser aus Essigsäure ist zum mindesten keine lohnende Arbeit zu nennen; und dürfte jetzt kaum noch ein Punkt in den Vorschlägen von Keith zu entdecken sein, welcher zur Aufnahme von Versuchen in dieser Richtung ermuthigen könnte.

Die Meinung, dass die elektrochemische Raffination von Werkblei, resp. die Zerlegung von Bleilegirungen unter Mitwirkung des elektrischen Stromes ausgeschlossen sei, soll durch die vorstehenden Erörterungen nicht erweckt werden. Es ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, das Blei auf diesem Wege in Form von zusammenhängenden, dichten Platten zu erhalten, doch ist es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass sich für den so gewonnenen Metallschlamm, nachdem er gut gewaschen und zu festen Kuchen zusammengepresst ist, direct eine geeignete Verwendung finden liesse, oder dass es gelingen werde, denselben ohne grosse Kosten und Schwierigkeiten in eine verkäufliche Form zu bringen. Von einem so günstigen Verhältnisse zwischen Kraftaufwand und Ausbeute an Metall, wie Keith es seinen Berechnungen zu Grunde gelegt hat, darf man allerdings nicht ausgehen. Ein Elektrolyt, wie ich ihn unter Zink beschrieben, eignet sich auch ganz vorzüglich für die elektrolytische Verarbeitung einer ganzen Anzahl von Bleilegirungen. Die Kresolsulfonsäure ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Bleioxyd; sie verhindert die Bildung von Bleisuperoxyd auf der Anode in wirksamster Weise, und liefert bei ihrer immerhin nicht ganz unvermeidlichen Oxydation Zersetzungsproducte, welche den für die Metall-Niederschlagsarbeit verloren zu gebenden Theil der Stromwirkung reichlich bezahlt machen. Bei einer Stromdichte von 20 Ampère beträgt aber trotz der energischen Depolarisationskraft des Elektrolyten die pro Bad aufzuwendende elektromotorische Kraft noch fast 0,5 Volt. Demnach würde zur Fällung von 1000 kg Blei in 24 Stunden eine Kraft von 9 bis 10 HP zur Verfügung stehen müssen, entsprechend einem Kohlenverbrauche von 400 bis 500 kg.

## Silber.

Dass Silber zu denjenigen Metallen gehört, welche sich mit grösster Leichtigkeit durch den galvanischen Strom in glänzender und dichter Form niederschlagen lassen, darf wohl als eine auch ausserhalb metallurgischer Fachkreise genügend bekannte Thatsache vorausgesetzt werden. Der Werth des Metalles zog begreiflicherweise die Aufmerksamkeit der Metallurgen schon zu einer Zeit auf den elektrolytischen Weg der Silbergewinnung, als die Erzeugung grosser Elektricitätsmengen noch mit vielen Schwierigkeiten und bedeutenden Kosten verknüpft war. Nachdem Cruishanks zu Beginn dieses Jahrhunderts die Zerlegbarkeit der in Wasser löslichen Silbersalze unter Abscheidung von metallischem Silber nachgewiesen, machte allerdings zunächst nur die Galvanoplastik resp. die Galvanostegie praktischen Gebrauch von dieser Entdeckung. Aber trotzdem darf man es früh nennen, wenn Becquerel im Jahre 1835 Versuche unternahm, die Zugutemachung der Silber-, Blei- und Kupfererze durch den elektrischen Strom zu unterstützen und zu beschleunigen. Die Einzelheiten seines Verfahrens haben bereits unter dem Artikel ‚Blei' Berücksichtigung gefunden; das Princip desselben, den bei der Abscheidung elektronegativer Metalle aus ihren wässrigen Lösungen durch elektropositivere Metalle entstehenden Strom zur Beschleunigung anderer für sich weniger energisch und in minder vollkommener Weise verlaufender Processe zu verwenden, erregte damals sehr berechtigtes Aufsehen. In seinem Werke (Sur la production des métaux précieux au Mexique) äusserte sich damals Duport über dieses Verfahren folgendermaassen:

„Welche Folgen würde das gänzliche Fehlen des Quecksilbers haben, wenn das Almadener Werk, sei es wegen Zubruchegehens der Baue, oder Aufgehens zu grosser nicht zu bewältigender Wassermassen, oder endlich Abgebautseins aller bauwürdigen Erzmittel (Ereignisse, welche zwar wenig wahrscheinlich, aber immerhin möglich sind), keinen Zinnober mehr liefern könnte?

Die Production metallischen Quecksilbers würde dann auf die Gruben Kärnthens beschränkt und für den Bedarf bei weitem nicht hinreichend sein; es müsste daher eine Preiserhöhung entstehen, welche einem absoluten Mangel an jenem Metalle so ziemlich gleichkommen würde. Was würde dann aus der Silbergewinnung in Mexico werden?

Noch vor wenigen Jahren würde eine Lösung dieser Frage sehr schwierig gewesen sein, denn damals kannte man noch kein anderes Mittel zur Extraction des Silbers aus seinen Erzen, als den gewöhnlichen

Schmelzprocess und die Amalgamation. Heutzutage liegt die Sache anders. — — Ich hatte Gelegenheit, mich von der hüttenmännischen Anwendbarkeit des elektrochemischen Verfahrens auf die mexicanischen Erze zu überzeugen, und zwar sowohl durch die Versuche, welche mit einem nach Paris gesendeten Quantum von 4000 kg Erzen aus den wichtigsten Bergbaudistricten abgeführt wurden, als durch eigene praktische Arbeiten. Nachdem die Ausführbarkeit des Verfahrens in grossem Maassstabe einmal festgestellt war, reducirte sich die Frage auf eine Vergleichung der Kosten der alten Methode und des neuen Systemes".

Trotzdem Becquerel nicht verfehlt hat wiederholt auf seine Versuche aufmerksam zu machen (noch das Jahr 1869 bringt eine Mittheilung darüber, s. Dingler's polytechn. Journal Bd. CXCII, 1869, S. 471), scheint der Erfolg derselben doch nicht dem Mehraufwande an Arbeit und Kosten gegenüber dem alten Verfahren entsprochen zu haben. Es kommt auch noch hinzu, dass man zur Zeit der letzt erwähnten Mittheilung schon im Stande war, elektrische Ströme durch, wenn auch noch unvollkommene Dynamomaschinen zu erzeugen.

Die zunächst durch die Elektrometallurgie gelöste Aufgabe betraf die Gewinnung des Silbers und Goldes gleichsam als Nebenproducte bei der Raffination des Kupfers und des Bleies. Beides ist bereits unter ‚Kupfer' und ‚Blei' besprochen.

Es bleibt nun noch ein Verfahren von Möbius zu erwähnen, welches nach Angabe von Frölich (Elektrotechn. Ztschr. 1884 S. 466) in Mexiko thatsächlich ausgeführt wurde. Den Patentschriften (U.S.-P. Nr. 310302 vom 6. Jan. 1885, und Engl. P. Nr. 16554 vom 16. Dec. 1884) ist darüber Folgendes zu entnehmen:

Als Anoden werden Platten aus unreinem Silber benutzt: als Kathoden dienen versilberte Kupferbleche. Den Elektrolyten, welcher aus einer Lösung von Silber-, Kupfernitrat und Salpetersäure besteht, kann man beim Beginn des Betriebes herstellen, wenn man von einer verdünnten Lösung von Salpetersäure ausgeht. Die Bildung einer geeigneten Lösung kann wesentlich beschleunigt werden, wenn man anfänglich von den Kathodenplatten nur einen geringen Theil eintauchen lässt, also die Stromdichte an der Kathode grösser wählt, als an der Anode. Die Gegenwart von Kupfer in der Lösung ist nöthig, um alles Blei als Bleisuperoxyd an der Anode niederzuschlagen.

Es soll mit einem Strome von einem bis drei Volt Spannung gearbeitet werden. Unter diesen Verhänissen wird das an der Anode gelöste Silber an der Kathode schwammig oder krystallinisch abgeschieden, und fällt im Zersetzungsgefässe zu Boden. Das Kupfer der

Anodenplatten wird ebenfalls gelöst, bleibt aber, so lange der Elektrolyt nicht zu silberarm wird, in Lösung. Wenn auch schliesslich etwas Kupfer mit ausgeschieden werden sollte, so wird es doch, während der Metallschlamm am Boden des Gefässes liegt, unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Silber wieder gelöst werden. Blei als Bleisuperoxyd, Gold, Platin, Antimon und wechselnde Mengen Silbersuperoxyd bleiben an der Anode und werden in Beuteln aufgefangen, mit welchen die Anodenplatten umhüllt sind.

Eine Bürstenvorrichtung hält die Kathoden rein von Schlamm und verhindert Kurzschluss zwischen den Elektroden.

Ueber die geeignetste Stromdichte ist in den erwähnten Patentschriften nichts gesagt. Immerhin muss dieselbe ziemlich hoch gewesen sein, wenn bei Anwendung von löslichen Anoden eine elektromotorische Kraft von 1 bis 3 Volt nöthig war. Die letzte Angabe lässt überhaupt für Kostenberechnungen einen weiten Spielraum offen: Beträgt die Stromspannung 1 Volt, so kann eine Stundenpferdekraft 2,4155 kg, bei 3 Volt kann dieselbe Kraft nur 0,805 kg Silber abscheiden. Ob noch genau nach dem Wortlaute dieser Patentschrift gearbeitet wird, habe ich nicht in Erfahrung bringen können. An Erfolg scheint es diesem Verfahren in letzter Zeit nicht gefehlt zu haben; Gore (Gore, Elektrolytic Separation of Metals [London ,The Elektrician' Printing and Publishing Company 1890 p. 241]) berichtet über neue Anlagen in Kansas City, Pittsburgh und New-York.

Weitere Vorschläge zur Gewinnung von Silber in Gemeinschaft mit Gold werden bei letzterem Metalle Erwähnung finden.

---

## Gold.

So leicht sich das Gold aus seinen Lösungen mit oder ohne Zuhülfenahme des elektrischen Stromes ausfällen lässt, so schwierig ist die Aufgabe, das Metall aus goldführenden Erzen und Gesteinen direct in vortheilhafter Weise zu gewinnen. Nur sehr wenige der zahlreichen Vorschläge haben in der Praxis einen Erfolg erzielt. Es soll damit nicht behauptet werden, dass die Ausführung der übrigen in allen Fällen unmöglich sei oder besondere Schwierigkeiten bereite, doch ist, wenn die Bedingungen zur Ausführung solcher Methoden vorhanden sind, die Anwendung von Elektricität meist überflüssig.

Günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn es sich um die Scheidung des Goldes aus Legirungen handelt. Die elektrolytische Raf-

fination des Rohkupfers, bei welcher das Gold gewissermaassen als Abfallproduct gewonnen wird, ist bereits ausführlich behandelt, und bedarf es nur noch der Mittheilung eines Verfahrens, um den Gegenstand der Scheidung von Legirungen vor demjenigen der eigentlichen Goldgewinnungsmethode zu erledigen. Es ist dies das Verfahren der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, welche nach Bock platinhaltiges Gold in folgender Weise raffinirt (Berg- und hüttenmänn. Ztg. 1880 S. 411):

Bringt man Gold in einer neutralen Lösung von Gold ($AuCl_3$) mit dem positiven Pole eines galvanischen Stromes in Verbindung, so wird sich dieses sofort lösen und an der negativen Electrode festsetzen und zwar in gleichmässigem Verhältnisse ohne den Grad der Goldlösung zu ändern. Kann man über grössere Stromstärken verfügen, so lässt sich eine entsprechende Anzahl zu scheidender Goldplatten an einem Kupferstabe so aufhängen, dass diese mit ihrer ganzen Fläche in die Lösung eingetaucht sind und positive Elektroden bilden. In gleicher Weise lässt sich ein zweiter Kupferstab mit dünnen hochfeinen, ausgewalzten Goldblechen einschalten und zwar in der Weise, dass vielleicht die rohen Goldplatten als 1., 3., 5. etc. die positiven, die feinen Platten als 2., 4., 6. etc. die negativen ausmachen. Werden dann die Kupferstäbe mit ihren Polen in leitende Verbindung gebracht, so wird das dünne Goldblech wachsen und das rohe Gold schwinden. Die Iridium-, Osmium-Iridium- etc. Metalle werden frei und fallen als grauschwarze Körner zu Boden. Haben die Goldbleche eine entsprechende Schwere erreicht, so werden sie ausgewechselt und wandern nach vorheriger Abspülung und Trocknung sofort in den Tiegel, um zu hochfeinen Goldbarren ausgegossen zu werden.

Die Methoden zur Verarbeitung goldführender Erze und Gesteine scheiden sich in zwei Richtungen. Die eine verfolgt die Unterstützung des Amalgamationsverfahrens durch den elektrischen Strom als ein Mittel, die Goldausbeute zu vergrössern und die Quecksilber-Verluste zu verringern, während die andere eine Lösung und nachherige Abscheidung des Goldes verfolgt.

Die zu der ersteren Klasse gehörenden Verfahren haben augenscheinlich die beste Aussicht auf Erfolg und sind auch zum Theil schon in der Praxis erprobt worden. Dadurch, dass das Quecksilber, wie dies ausnahmslos geschieht, zur Kathode gemacht wird, verhindert man das sogenannte Müdewerden desselben, indem die Bildung von Oxyd- oder Sulfidhäuten auf der Quecksilberoberfläche vermieden wird. Bei stets blanker Metallfläche ist erklärlicherweise die Amalgamationsfähigkeit eine stets gleichmässige. Das Erzpulver kann keine Oxyd- oder

Sulfidhäute mit fortreissen, und, wenn ausserdem dadurch, dass das Quecksilber stets unter Wasser und mit dem negativen Pole einer Stromquelle in Verbindung gehalten wird, die Gelegenheit zum Verdampfen eine sehr geringe geworden ist, so wird es einleuchten, dass die Quecksilber-Verluste während der Amalgamation den alten Methoden gegenüber nahezu aufgehoben sind.

Die ersten Patente dieser Art wurden von Barker genommen. Nach der deutschen Patentschrift (D.R.-P. Nr. 22619 vom 26. Oktober 1882) ist das Verfahren folgendes: „Die zu behandelnden Erze werden mittels eines Stromes Wasser durch eine Reihe von Trögen geführt, welche mit dem negativen Pole einer Elektricitätsquelle verbundenes Quecksilber enthalten und mit Rührvorrichtungen versehen sind, an oder neben welchen die Anoden angeordnet sein können.

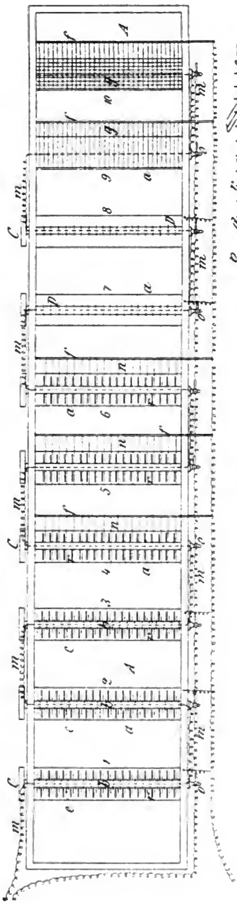
Figur 87 zeigt eine Seitenansicht, Figur 85 einen Grundriss, und Figur 86 einen Einzeltheil des Apparates in etwas grösserem Maassstabe, als dem der Figuren 85 und 87.

*A* ist ein geneigter Tisch, in welchem Amalgamationströge *a a a* . . . in vier besonders durch die Art der Anbringung der Anoden unterschiedenen Serien angeordnet sind. Dieser Tisch ist aus Holz hergestellt oder aus Eisen, Porzellan, gebranntem (glasirten oder unglasirten) Thon etc.; er kann mit den Trögen aus einem Stück bestehen, oder es sind diese in ihn eingesetzt. Die Zahl der einzelnen Tröge variirt mit der Natur des zu behandelnden Materiales; bei besonders strengem Erz wird man, wie auch in der Zeichnung angenommen, deren zehn und selbst mehr anwenden müssen.

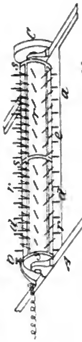
Eine erste Serie umfasst z. B. die drei Tröge 1, 2 und 3, deren jeder mit einer rotirenden mechanischen Rührvorrichtung *B* und bewegten (rotirenden) Einzelanoden versehen ist. Der Rührer besteht aus einer horizontalen Welle *b*, welche zwei Gattungen Arme trägt: die Arme *r* dienen als Rührarme, die Arme *e* dagegen als Anoden. Letztere sind zur Verhütung jeglichen Contactes mit der Kathode kürzer als erstere.

Die zweite Trogserie begreift drei Tröge 4, 5 und 6 in sich. Die Rührer sind hier dieselben wie in der ersten Serie, die Anoden *n* dagegen gänzlich von der Welle getrennt. Sie sitzen an einer Stange *f*, Figur 86, und erstrecken sich quer durch die Tröge (Figur 85). Dementsprechend strömt auch hier die Elektricität nicht längs der Welle, sondern vielmehr durch die Stange *f*.

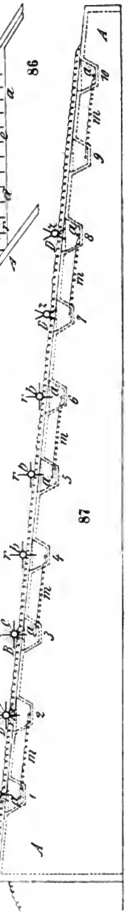
Die dritte Serie besteht aus den Trögen 7 und 8. Die mechanischen Rührer fehlen hier gänzlich, doch sind wieder auf einer Welle *D* rotirende Einzelanoden *z* (Figur 87) vorhanden, aber so angeordnet,



85



86



87

dass sie nur intermittirend wirken, d. h. sie tauchen in der in Figur 87 angenommenen Verticalstellung in das Wasser ein, liegen dagegen bei der Horizontalstellung über demselben.

Die Wellen in allen bisher betrachteten Serien sind aus Holz hergestellt, die Rührarme aus einem passenden Nichtleiter und die Einzelanoden aus Messing oder einem anderen haltbaren Leiter. Es hindert nichts, die Wellen auch aus Metall bestehen zu lassen, sofern sie nur wirksam genug isolirt werden, oder man kann ihnen einen Metallkern geben, der mit den auf der Welle sitzenden Einzelanoden durch deren inneres Ende in gutem Contact steht.

Die vierte Serie, gebildet von den Trögen 9 und 10, besitzt weder mehr Rührvorkehrungen noch bewegte Einzelanoden; letztere *g* sind vielmehr stationär und, von einer Stange *f* aus quer durch den Trog geführt, entweder, wie im Trog 9, einfach oder, wie im Trog 10, verflochten (Figur 85).

Die Verbindung der Kathode mit der Elektricitätsquelle geschieht derart, dass der Strom direkt an dem einen Ende des ersten Troges eintritt, durch das Quecksilber geht und durch einen Leitungsdraht *m* nach dem zweiten Troge übertritt, hier denselben Weg, nur in umgekehrter Richtung, nimmt, dann in den dritten Trog übertritt u. s. w., wie dies in Figur 85 theils durch volle, gewellte, theils durch gestrichelte Linien angedeutet ist. Auch kann man den Leitungsdraht durch die am Boden jeden Troges für das Quecksilber befindlichen Ablasshähne *o* hindurchführen, doch ist diese Anordnung insofern weniger bequem, als man beim jedesmaligen Ablassen des Quecksilbers genöthigt ist, die Leitungsdrähte zu entfernen. Die Verbindung der Einzelanoden mit der Elektricitätsquelle erfolgt mittels der nach Figur 86 auf den Wellen befindlichen metallenen Längsstreifen *d* und dergleichen Querstreifen *s* sowie der in unmittelbarer Nähe der Wellen angeordneten Contactschrauben *v*; ebensolche Schrauben vermitteln auch den Anschluss der Stangen *f* an die Rückleitung.

Jede Welle ist auf der den Auslasshähnen *o* entgegengesetzten Seite mit einer Scheibe *C* versehen, welche von irgend einer passenden Vorrichtung aus Antrieb erhält. Die vortheilhafteste Geschwindigkeit der Welle ist 45 Umdrehungen pro Minute.

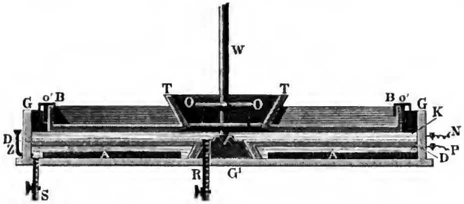
Die Beschickung der Amalgamationströge mit Quecksilber erfolgt in bekannter Weise.

Die Zuführung des Geschickes findet so statt, dass dasselbe auf die Bühne vor dem Troge 1 geschüttet und durch einen Strom Wasser über die geneigte Tafel *A* durch die einzelnen Tröge zwischen den Einzelkathoden und Einzelanoden hindurch nach abwärts geführt wird.

Die Vereinigung der Tröge zu Serien sowie ihre Ausrüstung mit Rührwerk und Einzelanoden nach der einen oder anderen beschriebenen Weise richtet sich nach den Umständen, die die eine oder andere Combination mehr oder weniger wünschenswerth erscheinen lässt".

Welche Erfolge mit diesem Verfahren erzielt sind, habe ich nicht in Erfahrung bringen können. Entschieden besser wird man nach Molloy's Angaben arbeiten können. Die letzten Patente (die ersten wurden im Jahre 1884 angemeldet) haben einen Apparat der in Figur 88 veranschaulichten Form zum Gegenstande.

Das zu verarbeitende Erz wird in das Zersetzungsgefäss *G* durch den Trichter *T* eingeführt, welcher in die mit einem aufgebogenen Rande versehene Platte *B* eingelassen ist. Diese Platte kann durch die Welle *W*




88

in Drehung versetzt werden; sie ist an dieser durch ein Kreuzstück aufgehängt und schwimmt auf einer Schicht Quecksilber *K*, welche das Lösungsmittel für das Gold und gleichzeitig die Kathode bildet. Die Erztheile werden durch die ebenfalls mit der Welle verbundene Rührvorrichtung *O* zwischen die an der Trichteröffnung etwas abgeschrägte Platte und das Quecksilber geschoben und durch die Drehung der Platte gezwungen einen spiralförmigen Weg auf der Oberfläche des Quecksilbers bis zu dem ringförmigen Zwischenraume zwischen Plattenrand und Gefässwandung zurückzulegen. Hier wird es durch die am Plattenrande angebrachten Rührer *O'* in Bewegung gehalten, um schliesslich über den Rand des Gefässes *G* geworfen zu werden. Das Quecksilber ruht auf einem dicht an die Gefässwandung und das Wellenlager anschliessenden Diaphragma *D* aus Thon, Cement, Leder, entharztem Holze, oder anderem geeigneten Materiale. Auf dem Boden des Gefässes *G* sind als Anoden die Kohle- oder Bleiplatten *A* angebracht, und ist der Zwischenraum zwischen diesen und den Diaphragmen mit Sand ausgefüllt. Die Rohre *Z* und *S* dienen zum Zu- und Abflusse des Elektrolyten, welcher aus ver-

dünnter Schwefelsäure, Natronlauge oder einer Natronsalzlösung bestehen kann. Da sich an der Anode während des Betriebes Sauerstoff entwickeln wird, ist es erforderlich, dem Diaphragma *D* eine von der Mitte nach aussen steigende, schwache Neigung zu geben, und an den höchsten Punkten für geeignete Gasabführungsventile zu sorgen. *N* und *P* sind die Stromleitungen. Das Rohr *R* dient zum Ablassen des Quecksilbers.

Die für denselben Zweck vorgeschlagenen Apparate von Birmingham (U.S.-P. Nr. 342421 vom 25. Mai 1886) und von Atkins (D.R.-P. Nr. 45774 vom 27. November 1887) sind durchaus nicht als Verbesserungen in dieser Richtung zu bezeichnen.

Dasselbe Princip verfolgt Cable (U.S.-P. Nr. 274083 vom 13. März 1883), welcher das Erz durch geschmolzenes Blei passiren lässt und gleichzeitig einen elektrischen Strom durch das Blei leitet. Beschreibung und Skizze des Patentes genügen, die Unbrauchbarkeit des Apparates zu beweisen, und möge auf diese verwiesen sein.

Ein sehr schlechtes Zeugniss wird den elektrischen Amalgamationsprocessen durch Gmehling (dessen Metallurg. Beiträge aus Bolivia, Freiberg 1890, Craz & Gerlach), welcher darüber Folgendes berichtet: „Als ich seinerzeit den Betrieb des Werkes (Huanchaca, Bolivia) übernahm, geschah die Amalgamatiion unter Anwendung von Elektricität, welche von einer Weston'schen Maschine geliefert wurde. Die gerippten Seitenplatten und der kupferne Boden der Tina waren mittels eines Kupferdrahtes leitend verbunden und erhielten die positive Elektricität zugeführt. Im ersten oberen Drittel der Pfanne ward ein Bleikranz eingehängt, der mit dem negativen Pole in Verbindung stand. Die Stromstärke in den verschiedenen Tinas schwankte von 10 bis 20 Ampères.

Der praktische Nutzen dieser sogenannten Verbesserungen schien mir bald zweifelhaft, umsomehr, als ich während meiner praktischen Thätigkeit in den Vereinigten Staaten und in Mexico den elektrischen Strom nie angewandt sah, obwohl ich viele und bedeutende Amalgamirwerke besuchte. Um alle Zweifel zu lösen, machte ich eine Reihe von Versuchen:

I. mit einer Weston'schen Maschine, die mir, da ich einige Tinas ausschaltete, einen elektrischen Strom von 10 bis 40 Ampères gab;

II. mit einer Gramme-Maschine, die im Durchschnitt einen Strom von 45 Ampères Stärke und 70 Volt Spannung lieferte.

Ad I. Nach 55 ausgeführten Versuchen kam ich zur Ueberzeugung, dass der elektrische Strom ohne Spannung die Amalgamation nicht befördert, die Arbeitsdauer wurde nicht wesentlich verkürzt und der Silbergehalt der Rückstände (relaves) blieb derselbe;

Ad II. Dagegen liess sich ohne Zweifel erkennen, dass Spannungselektricität die Arbeitsdauer abkürzt; die Amalgamations vollzog sich in 14 Versuchen um vierzig Minuten schneller, aber die Extraction des Silbers erlitt keine Verbesserung.

Diese Resultate hatten die Einstellung der Elektricität zur Folge, da die bedeutenden Ausgaben den geringen Vortheil nicht aufzuwiegen vermochten. Ich arbeite seit 1. October 1889 ohne Elektricität und erhalte, bei genauer und geeigneter Anwendung gewisser Maassregeln, ein besseres Resultat sowohl bezüglich der Silberextraction als auch des Quecksilberverlustes; nur nimmt die Amalgamation etwas mehr Zeit in Anspruch.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate in übersichtlicher Weise:

Betriebsresultate mit Elektricität von Januar 1889 bis Oktober 1889

| Silbergehalt der Rückstände in Procenten | Quecksilberverlust in Unzen per Mark producirtes Silber | Arbeitsdauer für jede Operation |
|---|---|---|
| 0,052 | 2,75 | 4 Stunden 58 Minuten |

Betriebsresultate ohne Elektricität während der Monate Oktober, November und December 1889

| Silbergehalt der Rückstände in Procenten | Quecksilberverlust in Unzen per Mark producirtes Silber | Arbeitsdauer für jede Operation |
|---|---|---|
| 0,0356 | 2,39 | 5 Stunden 10 Minuten |

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, kann ich hier einige Vorschläge nicht unerwähnt lassen, welche mit der Niederschlagsarbeit an der Kathode eine directe oder indirecte Lösung des Goldes an der Anode erreichen sollen. Vom theoretischen Standpunkte ist dies jedenfalls ein sehr gerechtfertigtes Bestreben; leider sind nur die zur Ausführung dieser Vorschläge erforderlichen Bedingungen selten oder überhaupt nie vorhanden. Das Gold ist in den für eine Verarbeitung auf nassem Wege in Betracht kommenden Mineralien stets nur in sehr kleinen Bruchtheilen eines Procentes enthalten. Wenn es sich schon bei sehr reichen Kupfer- und anderen Erzen als durchaus unpraktisch erwiesen hat, dieselben in pulverförmigem Zustande, in groben Stücken oder zu Platten gepresst, als Anoden zu verwenden oder mit der Anode in Berührung zu bringen, so war es von vornherein einleuchtend, dass die gleiche Behandlung so goldarmer Naturproducte noch weit geringere Aussicht auf Erfolg haben konnte. Wenn nun ausserdem einige Erfinder naiv genug sind, zu erwarten, der elektrische Strom solle sich die geringen

Goldmengen aus einem gewaltigen Ueberschusse von Schwefel-, Arsen- und anderen oxydirbaren Verbindungen herausholen, ohne sich um diese zu kümmern, so kann man sich ein Bild davon machen, was auf dem Gebiete der Kunst des Goldmachens geleistet ist.

Ein ebenso complicirter, wie unpraktischer Apparat ist in den zahlreichen Patenten von Cassel und der Cassel Gold-Extracting-Company beschrieben und hat in den meisten Fachzeitschriften ganz unverdiente Beachtung gefunden. Ich kann mich daher darauf beschränken, auf die Quellen zu verweisen (D. R.-P. Nr. 38774 vom 14. Mai 1886; s. auch Fischer, Ztschr. f. d. chem. Industr. 1887, 225).

Thompson (U. S.-P. Nr. 317245 vom 5. Mai 1885) will in einem Apparate durch Elektrolyse Chlor entwickeln, dieses in einem anderen Apparate zur Lösung des Goldes benutzen und in einem dritten Apparate die elektrolytische Fällung des Goldes vornehmen.

Da die übrigen Erfinder keine besseren Vorschläge zu machen haben, so mögen diese Angaben genügen. Wenn es die Verhältnisse mit sich bringen, dass man ein Metall, welches sich so leicht wie Gold aus seinen Lösungen auch ohne den elektrischen Strom fällen lässt, gerade auf elektrolytischem Wege niederzuschlagen für gerathen fände, so würde man auch im Stande sein, in ganz analoger Weise, wie bei dem Verfahren von Siemens & Halske, einen Elektrolyten zu benutzen, dessen Oxydationsproducte ausserhalb des Anodenraumes die Lösung des Metalles aus dem Erze bewirken könnte. Vorläufig wird jedoch der elektrische Strom ausser in den oben erwähnten Fällen als Hülfsmittel bei der Amalgamation, bei der Verarbeitung goldführender Erze sehr wohl zu entbehren sein.

---

## Antimon.

Die Möglichkeit der elektrolytischen Fällung des Antimons aus den Lösungen der Sulfosalze ist eine bekannte Thatsache, wenigstens so weit sich die Methode auf das Gebiet der analytischen Chemie beschränkt. Classen und Ludwig haben eine elektrolytische Bestimmungsmethode dieses Metalles bereits 1885 (Berichte d. chem. Gesellschaft Bd. XVIII S. 1104; s. auch Classen's Quantitat. chem. Analyse durch Elektrolyse. Stuttgart 1886, Enke) veröffentlicht, und kann ich deren Zuverlässigkeit nur bestätigen.

Auf den fabrikmässigen Betrieb jedoch liess sich jenes Verfahren nicht unmittelbar anwenden. Die neben der Fällung des Antimons vor

sich gehenden Umsetzungen sind hierfür von entscheidendem Einflusse, und habe ich durch eingehende Versuche die Bedingungen ermittelt, nicht nur das Antimon zu fällen, sondern auch den damit verbunden gewesenen Schwefel und die angewandten Lösungsmittel in verwerthbarer Form wiederzugewinnen.

Die Resultate zweier in grösserem Maassstabe ausgeführter Versuche mögen vorangehen, die Vorgänge zu erläutern:

1) 9,620 kg Schlippe'sches Salz wurden in genügend Wasser gelöst, um eine Lösung von 10-12° Bé. zu erhalten. Hierzu wurde so viel Natronlauge gegeben, dass auf 962 Theile $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ 80 Theile NaHO kamen. Es wurde also eine Lösung hergestellt, welche das Sulfantimoniat und Natron der Formel:

$$2\,(Na_3\,Sb\,S_4 + 9\,H_2O) + 2\,Na\,HO$$

entsprechend enthielt. Zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit wurde noch ein geringer Kochsalzzusatz zu der Flüssigkeit gemacht und dieselbe so der Elektrolyse unterworfen.

Vor der Zersetzung haben wir also folgende Mengenverhältnisse der

| | Antimon kg | Natrium kg | Schwefel kg | Sauerstoff kg |
|---|---|---|---|---|
| in Frage kommenden Elemente in obengenannter Form . . . . . . | 2,440 | 1,840 | 2,560 | 0,320 |
| Nach der Zersetzung waren als Metall vorhanden . . . . . . . . | 2,437 | — | — | — |
| und eine Lösung enthaltend: | | | | |
| 2,410 kg NaHS mit . . . . | — | 0,990 | 1,377 | — |
| 1,202 „ $Na_2S_2$ mit . . . . | — | 0,503 | 0,699 | — |
| 1,491 „ $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ mit | — | 0,275 | 0,384 | 0,288 |
| Im Ganzen: | 2,437 | 1,768 | 2,460 | 0,288 |

Die Verluste an Antimon (3 g) sind gering genug, um die Fällung als quantitativ genau bezeichnen zu können.

Die Verluste an Natrium (72 g) und Schwefel (100 g) lassen sich dadurch erklären, dass die dem Antimon anhaftende Flüssigkeit nach dem Auswaschen des Metallpulvers nicht mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt wurde, aus Gründen, welche bei der unten angegebenen Behandlung des gefällten Metalles klar werden. Das Verhältniss von 72 : 100 entspricht jedenfalls demjenigen von 1768 : 2460 genau genug, um diese Annahme zu rechtfertigen. Diesem Verhältnisse entsprechend müsste auch eine grössere Sauerstoffmenge erhalten worden sein, und zwar 300 g statt 288 g.

2) Es wurde dann eine Lösung elektrolysirt, welche auf 3,400 kg $Sb_2S_3$ 7,200 kg $(Na_2S + 9\,H_2O)$ enthielt, ein Verhältniss, der Formel $Sb_2S_3 + 3\,Na_2S$ entsprechend. Die Lösung war von ungefähr demselben

specifischen Gewicht wie vorher und auch mit einem geringen Kochsalzzusatz (2-3 %) hergestellt.

Vor der Zersetzung sind also die in Frage stehenden Elemente obiger Verbindungen in folgenden Verhältnissen vorhanden . . . .

| | Antimon kg | Natrium kg | Schwefel kg | Sauerstoff kg |
|---|---|---|---|---|
| Verhältnissen vorhanden . . . . | 2,440 | 1,380 | 1,920 | — |
| Nach der Zersetzung waren als Metall vorhanden . . . . . . . . | 2,435 | — | — | — |
| und eine Lösung, enthaltend: | | | | |
| 1,290 kg $NaHS$ mit . . . . | — | 0,530 | 0,737 | — |
| 1,200 „ $Na_2S_2$ mit . . . . | — | 0,502 | 0,698 | — |
| 1,563 „ $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ mit | — | 0,289 | 0,403 | 0,302 |
| Im Ganzen: | 2,435 | 1,321 | 1,838 | 0,302 |

Die Fällung des Antimons kann jedenfalls wieder als quantitativ genau bezeichnet werden.

Die Verluste an Natrium (59 g) und Schwefel (82 g) sind, wie in diesem Falle durch Wägungen constatirt wurde, durch Entfernung der an dem Antimonpulver haften gebliebenen Lösung entstanden. Das Verhältniss von 59:82 entspricht demjenigen von 1321:1838 genau genug für solche Verhältnisse, und müsste auch der oben gefundene Sauerstoffgehalt demgemäss von 302 g auf 311 g erhöht werden.

Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, wurde dahin gestrebt, zwischen dem an der Reaction theilnehmenden Schwefel und Natrium ein derartiges Verhältniss zu haben, dass auf je ein Atom Schwefel ein Atom Natrium kommt. Ein über dieses Verhältniss hinausgehender Schwefelgehalt resp. ein unter diesem Verhältnisse bleibender Natriumgehalt hat Schwefel-Ausscheidung und damit Störung des glatten Verlaufes des Processes zur Folge. Der umgekehrte Fall: höherer Natrium- resp. niederer Schwefelgehalt erhöht den elektrischen Widerstand der Lösung, ist also gleichfalls zu verwerfen.

Nach den entstandenen Producten zu urtheilen, ist die Umsetzung höchst wahrscheinlich folgende: Durch den elektrischen Strom werden 3 Moleküle Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt, also $3\,H_2O = 6\,H + 3\,O$. Bei Versuch 2 würde daher an der Kathode folgender Vorgang stattgefunden haben: $Sb_2S_3 + 3\,Na_2S + 6\,H = Sb_2 + 6\,NaHS$; an der Anode dagegen $6\,NaHS + 3\,O = 3\,H_2O + 3\,Na_2S_2$. Dass diese Vorgänge nicht genau in dieser Weise zum Austrag kommen konnten, lässt sich leicht durch die unvollkommene Circulation der Flüssigkeit erklären. An den Berührungsstellen der Lösung mit der Anode traten jedenfalls höhere Oxydationen ein, bevor die an der Kathode entstandenen Zersetzungsproducte Zeit hatten, sich zu dem entgegengesetzten Pole hinüber zu bewegen.

Das Vorhandensein der drei Zersetzungsproducte Natriumhydrosulfid, Natriumdisulfid und Natriumhyposulfid spricht für diese Annahme. Auch die Annahme, dass die Zersetzung durch den elektrischen Strom nicht direkt, sondern mittelbar durch Zersetzung von Wasser geschah, scheint dadurch gerechtfertigt.

Ferner scheint erwiesen, dass drei Moleküle Wasser auf ein Molekül Antimontrisulfid zersetzt wurden, denn: Aus der Analyse der Zersetzungsproducte wurde eine Sauerstoffaufnahme von 0,311 kg constatirt. — Wenn man ferner aus dem Vorhandensein von Natriumdisulfid schliessen darf, dass folgender Vorgang stattgefunden: $2 NaHS + O = Na_2S_2 + H_2O$, so würde der Gegenwart von 1,200 kg $Na_2S_2$ ein Sauerstoffverbrauch von 0,174 kg entsprechen, wodurch eine Gesammt-Sauerstoffmenge von 0,485 kg resultiren würde. Im Verhältnisse zu den übrigen zum Versuche verwandten Gewichtsmengen entspricht diese Zahl einer Sauerstoffaufnahme von 3 Atomen resp. einer Zersetzung von 3 Molekülen Wasser.

Bei dem ersten Versuche tritt die Reaction nicht so klar zu Tage, weil mit der Natronlauge an Natrium gebundener Sauerstoff bereits in den Process eingeführt war, doch ist die Annahme nicht ungerechtfertigt, den Vorgang an der Kathode durch folgende Formel zu erklären:

$$2 Na_3SbS_4 + 2 NaHO + 6 H = 2 Sb + 2 Na_2S_2 + 4 NaHS + 2 H_2O.$$

Hierdurch wäre eine vollständige Entfernung des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffes aus dem Hauptvorgange erklärt. Während nun an der Anode von dem während der Einwirkung des elektrischen Stromes entstehenden Natriumdisulfid soviel zu Natriumhyposulfid oxydirt wurde, um eine Sauerstoffaufnahme von 300 g constatiren zu können, wurde soviel Natriumhydrosulfid in Natriumdisulfid umgewandelt, dass dadurch eine weitere Sauerstoffaufnahme von 175 g constatirt werden konnte; also im Ganzen 475 g, entsprechend einem Verhältnisse von drei Atomen Sauerstoff oder einer Zersetzung von drei Molekülen Wasser zur Ausscheidung des Antimons aus zwei Molekülen Natriumsulfantimoniat.

Der elektrische Kraftaufwand scheint also in beiden Fällen derselbe zu sein. Die technische Ausführung betreffend, mögen noch folgende Notizen von Werth sein: Zur Verarbeitung können sämmtliche Antimonverbindungen verwandt werden, welche sich leicht in schwefelnatriumhaltigen Flüssigkeiten lösen. Die Gegenwart von Natriumhydrosulfid oder Natriumpolysulfiden schadet nichts, so lange man das Verhältniss von Schwefel und Natrium nach der bereits oben erwähnten Regel durch Zusätze von Natron regulirt: In der zur Elektrolyse kommenden Lösung muss auf jedes Atom oxydirbaren Schwefels ein Atom neutralisationsfähigen Natriums vorhanden sein. Es

muss bei dieser Gelegenheit nur darauf hingewiesen werden, mit der Verwendung von Schwefelnatrium nicht zu sparsam zu sein. So ist z. B. die Herstellung einer wässrigen Lösung von $Sb_2S_3 + Na_2S + 2\,NaHO$ recht wohl möglich, doch ist dieselbe so unbeständig, dass schon während des Klärens Abscheidungen von Antimonverbindungen stattfinden.

Am geeignetsten zur Verarbeitung ist Grauspiessglanz, und können sehr arme Erze noch mit Vortheil Verwendung finden, da das Antimontrisulfid schon in sehr verdünnter Natriumsulfidlösung leicht löslich ist. Auf jedes Molekül Antimontrisulfid sollten in der Flüssigkeit drei Moleküle Natriumsulfid vorhanden sein. Nachdem ersteres gelöst, sollte die Concentration 12° Bé. (heiss 9-10°) oder weniger sein. Es werden dann noch etwa 3% Kochsalz, auf die Gesammt-Flüssigkeitsmenge berechnet, zugesetzt. Dieses trägt erstens zur Klärung, Abscheidung von gelöstem Schwefeleisen bei und dient während der Elektrolyse zur Verringerung des Widerstandes. Wird die nach der Fällung des Antimons resultirende Lösung auf Natriumhyposulfid verarbeitet, so scheidet sich das Kochsalz beim schliesslichen Verdampfen derselben wieder aus.

Zu Zersetzungszellen kann man eiserne Gefässe beliebiger Form benutzen, und dienen dieselben gleichzeitig als Kathoden. Nimmt man ein Gefäss von viereckigem Durchschnitt, so kann man die Kathodenfläche durch Einhängen von Eisenplatten vergrössern. Zwischen je zwei Eisenplatten kommt, isolirt vom Eisen, eine Bleiplatte. Das eiserne Gefäss und sämmtliche Eisenplatten werden mit dem negativen Pole, sämmtliche Bleiplatten mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden. Die Gegenwart der Schwefelverbindungen verhindert die Lösung von Blei, ebenso verhindert dieselbe die Bildung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd auf der Anode, da dasselbe im Enstehungsmomente reducirt wird. Zur Zersetzung ist für jede Zelle bei einer Stromdichte von 40 bis 50 Ampère per □m eine Strompannung von 2-2½ Volt nöthig.

Das Metall wird je nach der Stromdichte in pulverförmigem Zustande oder in glänzenden Metallschuppen erhalten. Ein Theil davon fällt stets zu Boden, der an den Eisenflächen sitzen bleibende Theil lässt sich leicht durch Abbürsten mit Stahlbürsten entfernen. Das gewaschene Metall kann nach dem Trocknen mit etwas Antimonglas zusammengeschmolzen werden und giebt so ein sehr reines Product.

Aus der Zusammensetzung der nach vollendeter Fällung erhaltenen Lösung ist ersichtlich, dass eine Verarbeitung derselben auf Natriumhyposulfid keine übergrossen Schwierigkeiten bereiten kann.

Nach Angaben von J. H. Vogel (Zeitschr. f. angew. Chemie 1891 S. 327) hat im Jahre 1889 eine englische Gesellschaft die elektrolytische

Verarbeitung von Rohantimon in Lixa bei Oporto in folgender Weise (Sanderson, Trennung von Antimon und Gold, D.R.-P. Nr. 54219, vom 26. Februar 1890) vorgenommen: Die sog. Antimonmutter wird in einer mit Salzsäure angesäuerten, stark concentrirten Lauge von Kochsalz (bez. KCl oder $NH_4Cl$) gelöst. Die so entstandene Antimonchloridlösung erweist sich gegen viel Wasser sehr beständig und dient als Elektrolyt. In dieselbe werden goldhaltige Antimonplatten als Anoden eingehängt. Beim Durchleiten des Stromes werden letztere allmählich aufgelöst. Das Antimon wird auf den Kathoden elektrolytisch niedergeschlagen, während die Goldtheilchen niedersinken. Letztere entfernt man, sobald sich eine genügende Menge angesammelt, aus den Bädern und schmilzt sie zusammen.

Das Verfahren hat sich indessen in Uebereinstimmung mit den von Vogel angestellten Versuchen als viel zu kostspielig erwiesen und wird auch seit Anfang dieses Jahres nach demselben nicht mehr gearbeitet.

## Zinn.

Für die Verarbeitung der Zinnerze ist nur ein Vorschlag gemacht worden, dessen Erfolg stark in Zweifel gezogen werden muss. Es ist dies das selbstverständlich patentirte Verfahren von Burghardt (D.R.-P. Nr. 49682 vom 1. Juli 1889): „Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink oder Zinn unter Anwendung einer Zinkat- oder Stannatlösung". Speciell die Zinnerze betreffend wird folgende Vorschrift gegeben: „Das mit 3 bis 4 % Kohle gemischte, fein gepulverte Erz wird mit einem Ueberschuss von Aetznatron geschmolzen und das gebildete Stannat durch Behandeln mit Wasser ausgelaugt. Anwesenheit von Arsen, Antimon und Schwefel machen vorheriges Rösten des Erzes nothwendig. Bei Abwesenheit dieser Stoffe kann das Erz direkt benutzt werden.

Aus der Lösung wird durch den elektrischen Strom chemisch reines Zinn als silberweisses Metall abgeschieden. Die Flüssigkeit wird dabei am besten auf einer Temperatur von + 60° C. gehalten. Man kann das Zinn entweder auf Kathoden von Zinn oder auf solchen von Eisen oder irgend einem anderen Metalle niederschlagen. Als Anoden werden Platten von Eisenblech angewandt".

Die Elektrolyse von zinnsaurem Natron, also einer alkalischen Zinnlösung ist durchaus nicht so einfach, wie die Patentschrift vorauszusetzen scheint. Bei Anwendung von Eisen- oder irgendwelchen anderen unlöslichen Anoden wird der Strom sehr bald in Folge von Ablagerung von

Zinnoxyden auf den Anodenplatten unterbrochen werden. Nach dem Burghardt'schen Patentverfahren Zinn in rationeller und vortheilhafter Weise zu gewinnen, ist einfach unmöglich.

Nach dem bisherigen Erfolge zu urtheilen, wird die Elektrolyse nur für die Zinngewinnung aus metallhaltigen Abfällen ausgedehntere Anwendung finden. Handelt es sich um die Verarbeitung eines derartigen Materiales, also beispielsweise um die Wiedergewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen, so ist auch die Verwendung des für den eben erwähnten Fall als völlig unbrauchbar erklärten zinnsauren Natrons als Elektrolyt durchaus nicht ausgeschlossen. Nur ist es nicht zu empfehlen, mit einer ausschliesslich zinnsaures Natron enthaltenden Lösung zu arbeiten; der Hauptbestandtheil der Lösung sollte vielmehr irgend ein gut leitendes Salz, beispielsweise Kochsalz sein. Eine 12 bis 15procentige Kochsalzlösung, welcher noch 3 bis höchstens 5 % zinnsaures Natron zugesetzt sind, wird sich weit besser als Elektrolyt eignen, als eine solche von reinem Stannat. Die Lösung muss stets deutlich alkalisch gehalten werden. Da nun bei Verwendung von zusammengepressten Weissblechschnitzeln als Anoden die Oberfläche der letzteren eine sehr grosse ist, und wahrscheinlich in Folge dessen hier etwas mehr Zinn gelöst, als an der Kathode gefällt wird, so kann man die Elektrolyse mit einer alkalisch gemachten Kochsalzlösung beginnen. Mit fortschreitender Anreicherung des Bades an Zinnoxyden ist selbstverständlich auch Alkali nachzusetzen, bis die Lösung so concentrirt wird, dass eine Verarbeitung derselben auf Präparirsalz (durch Eindampfen zur Trockne) vortheilhafter erscheint, als Fortsetzung der Elektrolyse.

Wenn ich nun auch aus meinen diesbezüglichen Versuchen vom Jahre 1884, welche, da sich andere Arbeiten in den Vordergrund drängten, nicht einmal zu Ende geführt werden, kaum den Schluss ziehen darf, dass diese Methode unter allen Umständen die besten Resultate geben und einen andauernd glatten Betrieb ermöglichen wird, so ist mir doch damals nichts aufgefallen, was gegen dieses Verfahren sprechen könnte. Aus lothfreien Weissblechabfällen habe ich auf diese Weise ein sehr reines Metall erhalten. Bei Stromdichten von 50 bis 60 Ampère per Quadratmeter und bei einer Badspannung von kaum 2 Volt war das Metall, wenn auch nicht sehr dicht, so doch einigermaassen zusammenhängend, und liess sich ohne besondere Schwierigkeit nach dem Abwaschen und Trocknen zusammenschmelzen. Die Temperatur des Elektrolyten muss auf etwa 40 bis 50° C. gehalten werden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass bei Verwendung von Weissblechabfällen, zwischen denen sich bereits benutzte oder un-

brauchbar gewordene, mit Löthstellen versehene Gefässe befinden, kein bleifreies Metall erwartet werden darf.

Sehr theuer wird man nach dem Verfahren von Beatson (Engl. Pat. Nr. 11067 vom 18. September 1885) arbeiten. Er hängt die Weissblechabfälle in Eisendrahtnetzcylindern als Kathoden in ein Bad aus siedend heisser Natronlösung, welcher Cyankalium zugesetzt wird. Als Kathoden sollen eiserne Platten, langsam rotirende Walzen, welche das etwas lockere Metall gleichzeitig zusammenzudrücken hätten, oder die Wände eines eisernen Gefässes dienen.

Der Erfinder hat hoffentlich inzwischen Gelegenheit gehabt, Erfahrungen über die geringe Haltbarkeit des Cyankaliums in siedend heisser wässriger Lösung zu machen.

Zwei andere Patente, eines von Price (Engl. Pat. Nr. 2119 vom Jahre 1884) und das andere von Fenwick (Engl. Pat. Nr. 8988 vom Jahre 1886) werden wohl ebenfalls keine grossen Erfolge errungen haben. Der eine verwendet Natronlauge, der andere eine Zinnchloridlösung als Elektrolyten.

Nach F. Fischer (Wagner-Fischer's Jahresber. 1885 S. 173) arbeiten eine Berliner und eine englische Fabrik nach folgendem von Smith (Journal of the Soc. of Chem. Industr. 1885 p. 312) ausführlich beschriebenem Verfahren:

Die Weissblechabfälle, mit 3 bis 9 % Zinn wurden als Anoden in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure eingehängt. Als Kathoden dienten Kupferplatten. Der Apparat war für die Verarbeitung von 6 Tonnen Abfälle in der Woche construirt, und zwar so, dass täglich zwei Füllungen gemacht werden konnten. Das vom Zinn befreite Eisen wurde auf Eisenvitriol, das gewonnene Zinn auf Zinnsalze verarbeitet.

Als Elektricitätserzeuger benutzte man eine Dynamomaschine von Siemens & Halske in Berlin, welche bei einem Verbrauche von 7e einen Strom von 240 Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 15 Volt abgab. Es wurden im Ganzen 8 Bäder (150 cm $\times$ 70 cm $\times$ 100 cm) verwendet, von denen je vier durch Theilung eines 3 m langen und 1,5 m breiten Holzbottiches hergestellt wurden. Die Bäder selbst waren mit Kautschuk ausgekleidet. Die als Anoden dienenden Abfälle wurden in Holzkörbe verpackt und mit Hülfe von Flaschenzügen in die Bäder versenkt. Das Packen in die Körbe erforderte grosse Sorgfalt; bei zu dichtem Packen wurde die Bewegung des Elektrolyten zu stark gehindert, so dass nicht alles Zinn aufgelöst wurde. Zur Verbindung der Anoden mit dem die Elektricität von der Maschine leitenden Kupferdrahte wurde eine grosse Anzahl von langen Streifen von verzinntem Eisen verwendet.

Die als Kathoden dienenden verzinnten Kupferplatten (120 cm $\times$ 95 cm $\times$ 1,5 mm) wurden in Entfernung von etwa 10 cm auf beiden Seiten der Anoden in senkrechter Lage angebracht. Dieselben waren mit an der Decke befestigten Rollen verbunden, um das Herausheben aus dem Bade zu erleichtern. Der Elektrolyt wurde durch Verdünnen von Schwefelsäure von 60° Bé. mit etwa 9 Volumen Wasser hergestellt. Schwefelsäure war nicht nur wegen ihres hohen Leitungsvermögens für Elektricität, sondern auch weil die Flüssigkeit nachher zur Eisenvitrioldarstellung verwendet werden konnte, als Elektrolyt sehr geeignet. Um einen möglichst guten Umlauf des Elektrolyten zu erhalten, wurden die Anoden durch Verbindung mit Excenter auf einer Achse beständig auf und ab bewegt.

So lange die Flüssigkeit im Bade sehr sauer war, schied sich das Zinn in schwammiger Form ab; nachher aber wurde es sehr pulverig und sogar krystallinisch. Es war reiner als gewöhnliches Handelszinn und löste sich viel besser in Säuren als granulirtes Zinn. Theoretisch sollten 240 Ampère in acht in Reihe angeordneten Bädern stündlich 4,25 kg Zinn abscheiden. In Wirklichkeit wurde aber nicht mehr als die Hälfte erhalten. Es erklärt sich dies daraus, dass, sobald das Zinn von der Oberfläche des Eisens entfernt ist, ein Theil des Stromes Eisen auflöst; dieses führte zu einer Anhäufung von Eisenvitriol in den Bädern, so dass ungefähr alle sieben Wochen die Flüssigkeit in denselben erneuert werden musste. Der Gehalt des Elektrolytes an Eisensulfat war sehr verschieden bei den einzelnen Bädern, der Zinngehalt dagegen sehr gleichmässig und betrug 1,5 g in 1 l. Wenn mit der Zinnabscheidung fortgefahren wurde, bis alle Säure gesättigt war, bildete sich Eisenoxydhydrat.

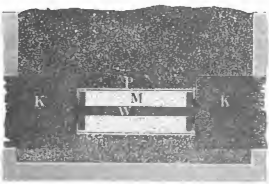
## Platinmetalle.

Nach dem Bekanntwerden des Siemens'schen elektrischen Schmelzofens hegte man grosse Hoffnungen, das Schmelzen der Platinerze ausschliesslich vermittels Elektricität ausführen zu können. Diese Hoffnungen haben sich nicht erfüllt. Der elektrische Strom ist beim Platinschmelzen bis jetzt nur versuchsweise zur Verwendung gekommen, ohne zu dauernder Benutzung ermuthigende Resultate gegeben zu haben.

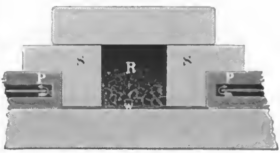
Die Gründe des Misserfolges sind in erster Linie darin zu suchen, dass man bei der Arbeit mit dem elektrischen Lichtbogen die Berührung des schmelzenden Platins mit Kohle und stark erhitztem Kohlenoxyde

nicht vermeiden kann. Von den gekühlten Metallpolen, wie sie von Siemens ebenfalls in Vorschlag gebracht wurden, lässt sich nur einer verwenden, und zwar nur dann, wenn er, wie aus Figur 41 ersichtlich, in den Boden des Tiegels eingeführt, also in ganz kurzer Zeit durch eine Decke des zu schmelzenden Metalles vor der Zerstörung geschützt sein wird. Im Lichtbogen selbst halten auch die gekühlten Metallpole nicht lange aus, und würde das Undichtwerden eines derartigen Poles, wenn er mit Wasser gekühlt war, zu unangenehmen Explosionen Veranlassung geben. Die Verwendung eines Kohlenpoles, und somit die Berührung des Platins mit Kohlenstoff oder Kohlenoxyd bei sehr hohen Temperaturen, ist also gar nicht zu vermeiden.

Die Möglichkeit, den gegenüber der Knallgasflamme immerhin noch billigen elektrischen Strom als Wärmequelle zu benutzen, scheint mir übrigens durchaus nicht ausgeschlossen. Einige Modificationen könnten z. B. den in Figur 89 zum zweiten Male dargestellten, auf Seite 62 ausführlich beschriebenen Apparat für diesen Zweck ganz geeignet erscheinen




89




90

lassen. Man denke sich die Kohlenpole $K$ durch starkwandige, mit Wasser gekühlte Platinrohr $P$ ersetzt, und hinter die aus Kalk bestehenden Seitenwände $S$ des Schmelzraumes $R$ zurückgezogen (Figur 90). Den Widerstand $W$ muss man sich mit den untenliegenden Theilen der Wandungen der Stromzuführungspole verbunden, und aus Platin bestehend, denken. Boden und Deckel des Apparates hätten ebenfalls aus Kalk zu bestehen. Die Beschickung würde so zu wählen sein, dass das in ihr enthaltene Metall dem Maximum des verfügbaren Stromes noch genügend Widerstand entgegensetzte, um dadurch im Flusse erhalten zu werden; oder es müsste für ein zeitiges Entfernen des geschmolzenen Metalles gesorgt werden, damit sich der Widerstand nicht zu sehr verringere. Der Apparat muss so stehen, dass der Widerstand $W$, auch wenn er geschmolzen ist, nicht abfliessen kann.

Die leichte Reducirbarkeit der in Wasser gelösten Platinverbindungen durch andere Metalle, auch ohne Mitwirkung von Elektricität wird von Wahl (Journal of the Franklin Inst. CXXX p. 62) als Hauptgrund angesehen, dass das elektrolytisch niedergeschlagene Metall die gewünschten Eigenschaften meistens nicht besitzt. Die Aufgabe, Platin aus wässrigen Lösungen in dichten glänzenden Metallplatten niederzuschlagen, scheint überhaupt noch in sehr ungenügender Weise bearbeitet zu sein. Bisher in die Oeffentlichkeit gelangte Vorschriften haben fast ausschliesslich die Herstellung von Platinüberzügen auf anderen Metallen zum Gegenstande. Die eben erwähnte Veröffentlichung Wahl's enthält jedoch einige eventuell für die elektrolytische Platingewinnung nützliche Angaben, dass ein Theil derselben hier in Uebersetzung folgen möge:

„In Folge der Schwerlöslichkeit platinhaltiger Anoden verringert sich fortwährend der Metallgehalt des Elektrolyten und ändern sich in gleichem Maasse die Eigenschaften des niedergeschlagenen Metalles. Der Zusatz frischer Mengen Platinsalze, die Neutralisation der mit der Abscheidung von Platin in Freiheit gesetzten Säure haben fortwährende Veränderungen der Zusammensetzung und selbstverständlich auch der Leitungsfähigkeit des Bades zur Folge.

Wahl versuchte, dem an der Anode in Freiheit gesetzten negativen Elemente dadurch mehr Angriffspunkte zu geben, dass er Kohlenplatten, durch wiederholtes Tränken mit Platinsalzen und darauffolgendes Glühen, mit fein vertheiltem Platin überzog. Es zeigte sich auch, dass bei Gegenwart einer genügenden Menge freier Säure und bei einer gewissen Stromstärke das Platin der Anode leicht in Lösung ging; leider aber fand bei Innehaltung dieser Bedingungen die Abscheidung des Metalles an der Anode nur in Form eines schwarzen Pulvers statt. Die Lösung von Platin wurde auch nur bei Verwendung von Chloriden beobachtet. Die Säureradicale der Sauerstoffsalze blieben auch auf das so fein vertheilte Metall ohne bemerkbaren Einfluss.

Es gelang schliesslich durch Anwendung von Platinhydrat, welches in Alkalien und vielen Säuren leicht löslich ist, befriedigende Resultate zu erzielen.

Bei Verwendung alkalischer Bäder hat es sich am besten bewährt, am Schluss der Tagesarbeit eine zur Wiederherstellung der ursprünglichen Stärke erforderliche Menge Hydrat dem Bade zuzusetzen; denn für die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten, sowie für die Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles ist ein Ueberschuss von freiem Alkali sehr günstig.

Zur Herstellung eines passenden Bades löse man 25 g Platinhydrat in etwa 500 g einer Kali- oder Natronlauge von 10 % KHO oder NaHO, füge nach der Lösung noch 500 g Lauge derselben Stärke hinzu und verdünne auf 2000 cc.

Die elektromotorische Kraft des Stromes sollte etwa 2 Volt betragen und sollte die Stromstärke derart geregelt werden, dass an der Kathode eben wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung, an der Anode lebhafte Sauerstoffentwicklung stattfinde. Um recht starke Niederschläge zu erzeugen, ist der Zusatz einer geringen Menge organischer Säure, besonders Essigsäure zu empfehlen. Die Anode kann aus Platin oder aus Kohle bestehen, doch sollte die Anodenoberfläche, in Anbetracht der leichten Reducirbarkeit der Platinsalze, nicht grösser als die Kathodenfläche sein.

Die Temperatur des Bades sollte 38° nicht überschreiten.

Von denjenigen Salzen, in denen Platin Basis ist, eignen sich diejenigen einiger Sauerstoffsäuren am besten für die Elektrolyse.

Das Oxalsäurebad stellt man sich auf folgende Weise her: 25 g Platinhydroxyd werden in einer concentrirten Lösung von 100 g Oxalsäure gelöst und auf 4000 cc verdünnt. Es ist nöthig, das Bad durch zeitweilige Zusätze von Oxalsäure sauer zu erhalten und den Metallgehalt desselben durch Zusätze von gesättigter Oxalatlösung auf der erforderlichen Höhe zu erhalten. Oxalsaure Doppelsalze des Platins mit den Alkalien können auch benutzt werden, doch darf, um den Metallgehalt des Bades auf seiner Höhe zu halten, kein Doppelsalz nachgesetzt werden, sondern man sorgt immer für einen so grossen Zusatz von einfachem Oxalat, dass stets etwas ungelöstes Salz im Platinirgefässe liegt. Diese Lösungen geben sowohl kalt als auch warm gute Resultate. Die Temperatur über 65° hinauskommen zu lassen, ist jedoch nicht räthlich.

Ein Platinphosphatbad erhält man durch Auflösen von 12 bis 18 g Platinhydrat in 100 g Phosphorsäure (sp. G. 1,7), welche etwas verdünnt und dann zum Sieden gebracht wird. Bis zu erfolgter Lösung wird das verdampfende Wasser sets vorsichtig ersetzt und die Lösung dann auf 2000 cc gebracht. Das Bad giebt kalt und noch bis 38° gute Resultate, doch ist ein etwas stärkerer Strom erforderlich als bei Anwendung des Alkali- oder Oxalat-Bades. Doppelphosphate des Platins und der Alkalien können auch zur Verwendung kommen. Der Ersatz des niedergeschlagenen Metalles geschieht durch Lösen von Platinhydrat nach beendigter Tagesarbeit unter Erwärmen direct in der Flüssigkeit des Bades“.

Aus diesen Angaben, sowie aus den Vorschriften in Classen's Analyse durch Elektrolyse scheint hervorzugehen, dass man auf Elektrolyten, deren Anionen Platin glatt zu lösen im Stande sind, verzichten muss. Dass und weshalb in solchen Fällen Elektrolyten mit oxydirbaren Bestandtheilen, also mit organischen Säuren vorzuziehen sind, habe ich schon bei Zink ausführlich erörtert. Wenn also elektrolytisch niedergeschlagenes Platin die Eigenschaften, welche die Technik von demselben verlangt, besitzt oder erlangen kann, so kann ich die an eben erwähnter Stelle gegebenen Winke der Beachtung empfehlen.

# Register.